

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat
Département de Génie des Procédés

Année 2014

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT 3^{ème} Cycle (LMD)

**Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl
BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles
d'eau**

Option:
Génie Chimique

Par

Samira GUENDOZ

DIRECTRICE DE THESE: **Nabila KHELLAF, DOCTEUR MC-A, Université de Annaba**

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	Fadhel ISMAIL, Professeur	Université de Annaba
EXAMINATEURS :	Mohammed BOUHELASSA, Professeur	Université de Constantine 3
	Nadia FERTIKH, Professeur	Université de Annaba
	Mustapha CHIKHI, Docteur MC-A	Université de Constantine 3
INVITE :	Moussa OUCHEFOUN, Professeur	Université de Annaba

Remerciements

Le travail de recherche qui fait l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) de l'Université Badji Mokhtar-Annaba. Ce projet de thèse a été proposé et dirigé par M^{me} Nabila KHELLAF, enseignante chercheuse au Département de Génie des Procédés de l'Université de Annaba. Je tiens à la remercier particulièrement, pour avoir accepté de m'encadrer au quotidien, me faisant ainsi confiance pour faire avancer un peu plus le sujet de cette thèse et surtout en me consacrant beaucoup de temps et de patience. J'espère que vous garderez un bon souvenir de cette expérience formatrice. Merci Madame

Je remercie vivement M^fFadhel ISMAIL, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

Mes sincères remerciements vont à M^{me} FERTIKH Nadia, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, qui m'a fait l'honneur de juger cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à M^fOUICHEFOUN Moussa, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba pour avoir accepté d'être membre du jury de soutenance.

Je remercie également et vivement, M^f BOUHELASSA Mohammed Professeur à l'Université de Constantine 3 de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail en acceptant de faire partie de ce jury. Je tiens à adresser mes respectueux remerciements à M^fCHIKHI Mustapha de l'Université de Constantine 3, qui m'a fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement Monsieur ZERDAOUI Mostefa chef d'équipe de notre laboratoire, pour ses conseils, son soutien, et sa disponibilité qui a été et restera toujours pour moi un enseignant et encadreur exemplaire.

Je ne saurai remercier Madame ZOUGAR Saida pour la confiance qu'elle m'a accordée au cours des deux ans de travail expérimental.

Cette thèse n'aurait pas pu être achevée sans l'aide d'autres personnes ; je me dois donc de remercier :

- Monsieur SELATNIA Belkacem, Recteur de l'Université de Biskra.
- Monsieur SELATNIA Khaled enseignant chercheur à l'Université de Biskra.



- Monsieur GUENDOOUZ Remdane, Maître de Conférences à l'Université de Souk Ahras.
- Monsieur LAZRI Hacem, qu'il m'aider pour effectuer les analyses MEB.

Ce projet n'aurait pas pu être réalisé sans la contribution des structures suivantes et bien évidemment des personnes qui ont en assuré le suivi :

- Le Laboratoire des Méthodes d'Analyse Physico-chimiques de l'Université Mohamed Seddik Benyahia, Jijel (Algérie).
- Le laboratoire d'analyse des rayons X et de MEB de l'Université Mohammed Kheider de Biskra.

Je profite de cette occasion pour adresser mes remerciements les plus vifs à :

- Mes agréables parents, ma chère mère et le généreux père pour leurs soutiens durant mes années d'études. J'espère pourvoir un jour vous rendre un peu de tout ce que vous m'avez apporté. Merci de m'avoir toujours laissée libre de mes choix et de m'avoir soutenue jusqu'au bout ; c'est en grande partie grâce à vous que je suis arrivée là. Votre courage sera toujours un exemple pour moi.
- Mes formidables sœurs *Dounia*, *Wafa* et *Meriem* et je n'oublie pas aussi mon cher frère *Haroun*.
- Et mes belles nièces *Selsabil* et *Lamar*.
- Mes chères amies *Abir TABAI*, *Hanane FOUJIL*, *Manel LOUNIS* et *Nawel NADJI* pour leur soutien moral et leur encouragement.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qu'ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.



Résumé	5
---------------------	----------

Abstract	6
-----------------------	----------

Introduction générale

1. Contexte de l'étude	8
2. Problématique	10
3. Objectifs de la thèse	11
4. Organisation du manuscrit	12
5. Références bibliographiques	13

Chapitre I. Colorants textiles : Toxicité et impacts environnementaux

I.1. Introduction	16
I.2. Classification et propriétés synthétiques des colorants- Aperçu succinct	16
I.2.1. Classification chimique	17
I.2.2. Classification tinctoriale	19
I.3. Impact environnemental des colorants textiles	21
I.3.1. Toxicité et écotoxicité des colorants textiles	21
I.3.2. Effets délétères des colorants sur l'homme et l'environnement	21
I.4. Méthodes conventionnels de traitement des eaux polluées	22
I.4.1. Méthodes biologiques	22
I.4.2. Méthodes physiques	22
I.4.3. Méthodes physico-chimiques	23
I.4.4. Méthodes chimiques	24
I.5. Réglementation	25
I.6. Références bibliographiques	26



Chapitre II. Procédé de traitement des eaux par biosorption

II.1. Historique de la biosorption.....	29
II.2. Phénomène de sorption et biosorption.....	29
II.3. Principe de la biosorption	30
II.4. Sorbants conventionnels et non conventionnels.....	30
II.4.1. Matériaux conventionnels	30
II.4.2. Matériaux non conventionnels	31
II.5. Utilisation des sorbants d'origine biologique pour l'élimination des polluants industriels	32
II.5.1. Définition de biosorbant	32
II.5.2. Classification des biosorbants	32
II.6. Mécanisme de biosorption	37
II.7. Application industrielle de la biosorption.....	39
II.8. Références bibliographiques.....	40

Chapitre III. Modélisation des équilibres et des cinétiques de biosorption

III.1. Modélisation des équilibres de biosorption	46
III.1.1. Classification des isothermes d'adsorption	46
III.1.2. Modèles des isothermes	47
III.2. Modélisation des cinétiques de biosorption.....	52
III.2.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	53
III.2.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	53
III.2.3. Équation d'Elovich	54
III.2.4. Modèle de la diffusion intraparticulaire	54
III.3. Etude thermodynamique	55
III.4. Références bibliographiques	55



Chapitre VI. Matériels et Méthodes

IV.1.Introduction.....	59
IV.2. Sélection et préparation du biosorbant	59
IV.3. Préparation du sorbat (colorants)	60
IV.4.Méthodes analytiques	61
IV.4.1.Spectrophotométrie UV-Vis.....	62
IV.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	64
IV.4.3.Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
IV.5.Traitement de biosorption des deux colorants par la biomasse sèche des lentilles d'eau	66
IV.5.1. Dispositif expérimental.....	66
IV.5.2.Protocole expérimental	67
IV.5.3.Techniques d'échantillonnage.....	67
IV.5.4. Exploitation des résultats de mesure.....	68
IV.6. Références bibliographiques.....	68

Chapitre V. Biosorption des colorants présents en système mono-soluté

V.1.Introduction	71
V.2.Caractérisation de la biomasse de <i>L. gibba</i>	72
V.2.1.Caractérisation physique	72
V.2.2. Caractérisation chimique.....	74
V.2.3. Caractérisation texturale.....	77
V.3. Dosage des colorants	78
V.4. Effet des paramètres opératoires sur la biosorption des colorants	79
V.4.1. Essais préliminaires	79
V.4.2. Effet du temps de contact	80
V.4.3. Effet de la dose de biomasse.....	82
V.4.4.Effet de la concentration initiale du colorant.....	85
V.4.5. Effet du pH initial de la solution.....	87



V.4.6. Effet de la température	91
V.4.7. Effet de la vitesse d'agitation	93
V.5. Description mathématique de la biosorption en système mono-soluté	96
V.5.1. Modélisation avec les isothermes d'adsorption.....	96
V.5.2. Modélisation des cinétiques de biosorption	99
V.5.3. Etude thermodynamique	107
V.6. Mécanisme de rétention des colorants	107
V.7. Conclusion	111
V.8. Références bibliographiques	112
<i>Chapitre VI. Biosorption des colorants présents en système bi-soluté</i>	
VI .1. Introduction.....	117
VI.2. Procédure expérimentale.....	118
VI .3. Méthode de dosage simultané des colorants.....	118
VI.4. Biosorption simultanée des colorants avec variation des concentrations initiales	120
VI.4.1. Interprétation du phénomène du point de vue capacité de biosorption	120
VI.4.2. Interprétation du phénomène du point de vue cinétique de biosorption.....	123
VI.5. Modélisation de la biosorption simultanée des deux colorants.....	126
VI.5.1. Modélisation des cinétiques	126
VI.5.2. Modélisation des équilibres.....	131
VI.6. Conclusion	133
VI.7. Références bibliographiques	134
<i>Conclusion générale</i>	137
<i>Annexes</i>	141



Résumé

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés au procédé de biosorption des colorants textiles, écarlate solophényl BNLE (ES) et vert cibacron (VC) abondamment utilisés dans l'industrie textile algérienne par une biomasse sèche de plantes aquatiques (lentilles d'eau) de type *L. gibba*. Cette biomasse localement disponible, constitue une ressource naturelle et renouvelable et pourrait être un outil potentiel pour l'épuration des effluents des industries textiles particulièrement dans les étapes d'affinage.

La première partie du travail expérimental consistait à déterminer quelques caractéristiques physicochimiques de cette biomasse végétale notamment la surface spécifique (305,08 m²/g), les groupements fonctionnels de surface ainsi que le point de charge nulle (4,6).

La deuxième partie de l'étude concernait l'évaluation de l'effet de certains paramètres opératoires (temps de traitement, dose de biomasse, concentration initiale du colorant, pH de solution, température et vitesse d'agitation) sur la capacité sorbée des polluants en système mono-soluté. En particulier, les expériences ont montré une dépendance entre la quantité de colorant sorbée et sa concentration initiale dans la solution contaminée avec des taux de biosorption variant de 100 à 76% et de 91 à 47% respectivement pour ES et VC. La modélisation mathématique par les isothermes d'adsorption de ce phénomène a montré que l'équation de Langmuir et celle de Dubinin-Radushkevich (D-R) donnaient un meilleur ajustement des données expérimentales pour le colorant rouge et vert respectivement. L'application des modèles cinétiques aux résultats a permis de constater que le modèle de pseudo-second ordre représentait mieux l'évolution de la quantité sorbée du polluant (ES ou VC) avec le temps.

La dernière partie concernait l'étude de la biosorption simultanée des deux colorants présents en système bi-soluté par le biosorbant. Les résultats obtenus ont montré que l'effet compétitif n'est observé que lorsque les deux polluants sont présents à des concentrations de 15 mg/L. La capacité de sorption de la biomasse est approximativement réduite de 15% en présence des deux colorants textiles. En outre, la modélisation de la cinétique du procédé a révélé une bonne concordance avec le modèle de pseudo-second ordre. Parallèlement, à partir de la modélisation des équilibres, il s'est avéré que l'isotherme modifiée de Freundlich décrivait bien le processus de sorption simultanée des deux colorants. Finalement, à l'issue des données fournies par l'étude de la biosorption simultanée des deux polluants, on peut dire que l'écarlate solophényl a plus d'affinité avec la biomasse de *L. gibba* que le vert cibacron, puisque son coefficient de compétition est plus élevé.

Mots clés : Biosorption ; Colorant textile ; *L. gibba* ; Traitement d'affinage.



Abstract

This project focuses on the study of biosorption of two textile dyes, Direct Red 89 (DR-89) and Reactive Green 12 (RG-12) commonly used in textile industry of Algeria by dried biomass of the duckweed *L. gibba*. This aquatic plant species constitute a locally abundant resource which can be considered as a good biosorbent for the treatment of textile industry effluents particularly at the refining step.

The first part of this experimental work consisted on the determination of some physicochemical characteristics of this biomass mainly the specific area (305,08 m²/g), some surface functional groups and the point of zero charge (4.6).

The second part of the study concerned the evaluation of the effect of operating parameters (contact time, biomass dosage, initial dye concentration, solution pH, temperature and agitation speed) on the sorbed capacity of these pollutants in mono-solute system. Particularly, the essays revealed a relation between the amount of sorbed dye and the initial concentration with a biosorption efficiency of 100-76% and 91-47% for DR-89 and RG-12, respectively. The mathematical modeling with the adsorption isotherms showed that Langmuir and Dubinin-Radushkevich (D-R) models were suitable for describing the biosorption process of DR-89 and RG-12, respectively. The kinetic data obtained at different initial concentrations demonstrated that the experimental results fitted well with the pseudo-second-order model for the two pollutants.

The third part of this thesis examined the biosorption of these two dyes in bi-solute system onto plant biomass. The experimental data obtained indicated that the competitive effect was only observed when these pollutants were presented at 15 mg/L in the binary solution. In this case, the sorption capacity of *Lemna* biomass decreased by 15%. The extended Freundlich model was suitable for describing the simultaneous biosorption process. Additionally, the kinetic data fitted well with the pseudo-second order kinetic model. Finally, competition coefficients obtained in the biosorption binary system indicated that RG-12 was more significantly affected by the presence of DR-89.

Key words: Biosorption; Textile dye; *L. gibba*; Refining treatment.



Introduction générale

1. Contexte de l'étude

La contamination de l'environnement par les diverses sources, naturelle, anthropique ou accidentelle a toujours été un grand problème durant ces dernières années. Ce problème fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au sectoriel. Il est nécessaire donc d'assurer la protection de l'environnement avec la mise au point de procédés d'épuration économiques et écologiques entrant dans le cadre du développement durable. Ces procédés, biologiques dans leur globalité, sont basés sur la contribution d'organismes vivants (ou de matériaux issus de ressources vivantes) à l'élimination et/ou à la remédiation de la pollution de milieux contaminés. La biofiltration (Malik et al., 2004), la phytoremédiation (Khellaf, 2010), la bioaccumulation (Malik et al., 2004), la biosorption (Volesky et al., 2000) et l'oxydation biologique (Marteau, 2006) sont considérées comme des procédés intéressants, économiques et prometteurs pour une gestion globale et durable de l'environnement. Les principaux avantages des technologies biologiques pour l'élimination des polluants sont (Prasad et al., 2003) :

- Ils peuvent être élaborés *in situ* au niveau des sites contaminés ;
- Ce sont des techniques écologiques donc considérés comme non agressifs vis à vis de l'environnement ;
- Ils sont moins onéreux que les procédés conventionnels ;
- Ils ne génèrent pas de produits secondaires dangereux.

Parmi les méthodes de traitements biologiques, la biosorption et la bioaccumulation ont montré un potentiel très élevé pour remplacer les méthodes conventionnelles de traitement des effluents industriels contaminés par des polluants organiques et/ou inorganiques (Volesky et Holan, 1995; Malik, 2004). Le terme « bio » dans les deux termes signifie l'utilisation de matériaux d'origine biologique dans les procédés de traitement. Il existe deux mécanismes d'interaction entre le matériel biologique et le polluant. Le premier mécanisme dit « actif » a lieu lorsque l'interaction se fait entre le polluant et le microorganisme vivant avec des processus métaboliques mis en jeu ; il s'agit dans ce cas de la bioaccumulation. En revanche, la biosorption décrite par le second mécanisme dit « passif » (ou physico-chimique), est basée sur l'interaction des groupements fonctionnels de la biomasse avec le polluant. Si le microorganisme est vivant, il s'agit généralement d'un processus combiné. Le phénomène passif ne nécessite pas une activité biologique du



microorganisme ; la biomasse peut être inactivée. Les matériaux dits morts sont davantage utilisés car leur utilisation permet de remédier aux problèmes de toxicité et d'éliminer les contraintes, notamment économiques, que constituent la culture et l'approvisionnement de la biomasse vivante (Kim et al., 2007 ; Vijayaraghavan et al., 2008). L'utilisation de biomasses non vivantes offre l'avantage d'une exploitation peu coûteuse, la possibilité d'enlèvement des polluants et le potentiel de régénération des biosorbants. Le **Tableau 1** illustre les différences entre la bioaccumulation et la biosorption.

Tableau 1. Comparaison entre la biosorption et la bioaccumulation

Caractéristiques	Biosorption	Bioaccumulation
Coût	Peu coûteuse, puisque les biosorbants utilisés sont d'origine biologique	Chère puisque le procédé implique l'utilisation de cellules vivantes
Vitesse d'élimination	Très rapide	Très lente
Température	Lorsque la biomasse est inactive, la température a peu d'effet sur le procédé	La température affecte sévèrement le procédé
Sélectivité	Très faible, mais elle peut être améliorée par la modification de la structure de la biomasse	Meilleure qu'en biosorption.
Taux d'élimination	Très élevé	Très faible dans le cas de concentrations élevées de polluants
Régénération	Possibilité de régénérer et réutiliser les biosorbants	Très limitée puisque les polluants sont accumulés à l'intérieur des cellules

Dans la littérature, différents matériaux inactivés ont été testés pour étudier leurs capacités d'accumulation de polluants organiques ou inorganiques (e.g. les métaux lourds). Parmi ces matériaux, on peut citer les algues, champignons, levures, biomasses de plantes, déchets agro-industriels, déchets agro-alimentaires et les matériaux polysaccharides.



2. Problématique

La pollution générée par les activités anthropiques représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes. Les effluents industriels chargés d'agents contaminants constituent les causes majeures de pollution de l'environnement. Dans les pays européens, des conventions sont mises en place afin de limiter la pollution des eaux en appliquant le principe « pollueur-payeur » (Djelal et al., 2008). Malheureusement, dans les pays africains et particulièrement en Algérie, les conventions qui nous permettent de définir les responsabilités de chacune des parties mise en cause lors du rejet dans la nature restent une culture très loin de l'application réelle.

Parmi les nombreux effluents industriels, les effluents colorés sont considérés comme une menace de la dégradation de l'écosystème (Rafatullah et al., 2010). Ces effluents issus des usines de fabrication des colorants et des industries qui les consomment sont fortement colorés et caractérisés par de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries. En Algérie, le secteur de l'industrie du textile consomme environ 4012 tonnes/an de colorants et pigments ainsi que plus de 16500 tonnes/an de produits chimiques auxiliaires ; l'alimentation en eau des unités de cette industrie à partir des réseaux de distribution publics dépasse les quatre millions de m³/an ce qui génèrent des quantités énormes d'effluents colorés (Bouafia, 2010). Les colorants contenus dans ces effluents réduisent la pénétration de la lumière du soleil dans les eaux du milieu récepteur, retardent la photosynthèse et inhibent ainsi la croissance de la flore aquatique. Ces composés synthétiques peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments, du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries (Harrelkas, 2008). Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés ayant comme objectifs la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux usées. Parmi ces techniques, on peut citer la précipitation chimique, l'échange ionique, la filtration sur membranes (ultrafiltration, nanofiltration, et osmose inverse), les procédés d'oxydation chimiques et photocatalytiques et l'adsorption sur charbons actifs commerciaux. La plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit ; ces mêmes procédés peuvent produire des sous produits plus toxiques que les produits d'origine. Les recherches se sont alors orientées, pour des rejets de faibles



volumes vers les procédés de traitement de faible coût utilisant des sorbants capables d'éliminer des contaminants initialement présents dans l'eau. Parmi ces matériaux, on cite les argiles (Errais, 2011), le bois (Mazet et al., 1990), les matériaux polysaccharides (Keddou, 2008 ; Majeti et al., 2000), les biomasses animales (Ncibi et al., 2008) (bactéries, levures) et les biomasses végétales (Daneshvar et al., 2012).

3. Objectifs de la thèse

Une technique de traitement adaptée aux rejets de l'industrie du textile doit avant tout atteindre des performances économiques et d'efficacité lorsqu'on doit traiter un effluent mélangé. C'est pour cela que le procédé d'adsorption sur le charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé dans le domaine du traitement des eaux résiduaires des industries textiles. Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux puisqu'il est importé de l'étranger. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux sorbants efficaces et de source bon marché et disponible, s'avère utile.

Dans la présente étude, nous proposons un procédé de traitement par biosorption de colorants textiles avec utilisation d'un matériau sorbant issu de biomasse séchée de lentilles d'eau. Les lentilles d'eau sont des, plantes aquatiques prospérant dans des eaux dormantes ou à écoulement très lent (lacs, marres, cours d'eau) (Collectif, 1997). L'espèce choisie dans notre cas est *L. gibba* qui est une plante flottante très abondante dans le nord-est d'Algérie. Le nord algérien compte parmi les régions les plus riches en zones humides (lacs, chotts, tourbières, rivières, etc.); ces régions, classées et certifiées selon la convention de Ramsar comme zones naturelles riches, présentent une grande diversité végétale et animale aquatiques (Atlas, 2006). Le parc national du nord algérien le plus vaste est le parc d'El-Kala présentant divers lacs et zones marécageuses (Tableau 2).

Le procédé de biosorption de colorants textiles répondant à l'objectif fixé dans le présent travail est élaboré en systèmes mono-soluté et bi-soluté. Les colorants sélectionnés sont ceux utilisés dans les opérations de teinturerie et d'ennoblissement de l'industrie textile implantée dans la ville de Constantine (Est d'Algérie). Cette unité utilise une douzaine de colorants afin de satisfaire la demande en matière de tissus colorés. Nous avons opté pour les colorants écarlate solophényl BNLE (ES) et vert cibacron (VC); dont le premier est de type direct alors que le second est de type réactive. D'après notre recherche bibliographique dans les différentes bases de données scientifiques, ces deux produits n'ont



jamais fait l'objet de travail expérimental relatif à leur biosorption avec une biomasse naturelle.

Tableau 2. Principaux lacs et zones marécageuses (Bouazouni, 2006)

Lacs et marécages	Superficie (HA)	% par rapport au PNEK
Lac Tonga	2600	3,40
Lac Oubeira	2200	2,87
Lac Mellah	860	1,12
Marécages de Bourdim	22	0,02
Lac Bleu	06	0,007

PNEK: Parc National d'El-Kala

4. Organisation du Manuscrit

Les travaux présentés dans cette thèse sont la synthèse des expériences menées en vue de répondre aux objectifs précédemment mentionnés. Ils sont présentés dans deux parties différentes et répartis en six principaux chapitres :

- ❖ Le premier chapitre présente une étude bibliographique succincte sur les colorants textiles. Les principales classifications des colorants et leur impact environnemental sont détaillés ainsi que les principaux procédés d'élimination de colorants textiles. Enfin, une analyse des différentes normes de rejet nationales, européennes et internationales sur les teneurs des colorants textiles dans les effluents a été effectuée ;
- ❖ Le deuxième chapitre, est consacré à la technique de biosorption utilisée pour décontaminer les rejets industriels, ainsi que les différents biosorbants utilisés dans la littérature ;
- ❖ Le troisième chapitre présente les différents modèles cinétiques et les équations d'équilibres utilisés pour modéliser les équilibres et les cinétiques de biosorption des deux colorants par la biomasse des lentilles d'eau.
- ❖ Le quatrième chapitre décrit les protocoles et les dispositifs expérimentaux destinés à l'élaboration des expériences et techniques d'analyse utilisés dans le présent travail expérimental ;



- ❖ Le cinquième chapitre est consacré à l'étude, l'optimisation et la modélisation de la biosorption des deux colorants (ES et VC) présents en système mono-soluté par la biomasse des plantes.
- ❖ Le dernier chapitre regroupe les résultats de la biosorption des deux colorants en système bi-soluté (biosorption simultanée). La modélisation mathématique (cinétique et équilibre) est également étudiée.

Ce chapitre est finalement suivi d'une conclusion générale où sont discutés de façon globale les résultats obtenus dans ce travail expérimental ; on y trouve également des perspectives susceptibles de suggérer des compléments à cette étude. Les annexes, enfin, regroupent des éléments complémentaires qui peuvent apporter un éclairage plus précis sur certains points succinctement abordés.

5. Références Bibliographiques

- Atlas, **2006**. Atlas des parcs nationaux algériens, Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural, Direction Générale des Forêts, 89 pages.
- Bouafia S., **2010**. Dégradation des colorants textiles par des procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton-Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat, Université Saâd Dahlab, Blida, Algérie, 174 pages.
- Bouazouni O., **2006**. Parc National d'El-Kala, Etude socio-économique du PNEK, Projet Régional pour le Développement d'Aires marines et côtières Protégées dans la région de la Méditerranée, 50 pages.
- Collectif, **1997**. Biologie et écologie des espèces végétales proliférant en France. Synthèse bibliographique.
- Daneshvar E., Kousha M., Jokar M., Koutahzadeh N., Guibal E., **2012**, Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*, : 225-234.
- Djelal H., Rigai M. Boyer L., **2008**. Les effluents industriels et leur traitement. *Management & Avenir* : 275-288.
- Erias E., **2011**. Réactivité de surface d'argiles naturelle : étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France, 190 pages.
- Harelkas F., **2008**. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie textile.



- Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayad de Marrakech, Maroc et Institut National de Lorraine, Nancy, France, 162 pages.
- Keddou M., **2008**. Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane. Mémoire de Magister, Université M'hamed Bouguera-Boumerdès, Algérie, 66 pages.
- Khellaf N., **2010**. Tolérance aux métaux Cd, Cu, Ni et Zn chez les lentilles d'eau- Application à la phytoremédiation de Zn par l'espèce aquatique *Lemna gibba*. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 165 pages.
- Kim D.S., **2003**. The removal by crab shell of mixed heavy metal ions in aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, 87: 355-357.
- Mahvi A.H., Gholami F. Nazmara S., **2008**. Cadmium biosorption from wastewater by *Ulmus* leaves and their ash. *Euro Journals Publishing, Inc.* : 197-203.
- Majeti N., RaviKumar V., **2000**. A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Polymers*, 46: 1-27.
- Malik A., **2004**. Metal bioremediation through growing cells. *Environ. Inter.*, 30 (11): 235-250.
- Marsteau S., **2006**. Oxydation biologique, Institut National de Recherche et de Sécurité, 4 pages.
- Mazet M., Dusart O., Roger M., Dussoubs-Marmier D., **1990**. Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois. *Rev. Sci. Eau*, 3 :129-149.
- Ncibi M.C., Mahjoub B., Seffen M., **2008**. Etude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne: *Posidonia oceanica (L.) delila*. *Rev. Sci. Eau*, 4 :441-449.
- Prasad M.N.V., Freitas H.M.O, **2003**. Metal hyperaccumulation in plants-biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electron J. Biotechnol.*, 6: 285-321.
- Rafatullah M., Sulaimana O., Hashima R., Ahmad A., **2010**. Adsorption of Methylene Blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.*, 177:70-80.
- Vijayaraghavan K., Yeoung, Sang Y., **2008**. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotech. Advances* (26): 266-291.
- Volesky B., Holan Z.R., **1995**. Biosorption of heavy metals. *Biotech. Prog.* (11): 235-250.
- Volesky B., Vieira H.S.F.R., **2000**. Biosorption: A solution to pollution? *Inter. Microbiol.* 3: 17-24.



Chapitre I

**Colorants textiles : Toxicité
et impacts environnementaux**

I.1. Introduction

Les colorants ont la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible. Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) pour la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer (Djelal et al., 2008) . Une couleur est définie par sa longueur d'onde, ou par un mélange de longueurs d'onde. Le spectre de la décomposition de la lumière blanche pourrait se résumer à trois couleurs dites « primaires » de la lumière : le rouge, le jaune, et le bleu. Le [Tableau I.1](#) indique les couleurs absorbées et perçues en fonction des longueurs d'onde de la lumière absorbée.

Tableau I.1. Couleurs absorbées en fonction de la longueur d'onde (Benbou et al., 2009)

Longueur d'onde absorbée (nm)	Couleur perçue	Couleur absorbée
400-435	Jaune vert	Violet
435-480	Jaune	Bleu
480-490	Orangé	Vert bleu
490-500	Rouge	Bleu vert
560-580	Violet	Jaune vert
580-595	Blue	Jaune
595-605	Vert -bleu	Orangé
605-750	Bleu-vert	Rouge

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux, minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général.

I.2. Classification et propriétés synthétiques des colorants- Aperçu succinct

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés ; on en dénombre aujourd'hui plus de 10000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification.



La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique ; si cette classification présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier utilise plutôt la classification par domaine d'application. Le [Tableau I.2](#) présente les principaux groupes chromophores et auxochromes ([Donzé, 2006](#)).

Tableau I.2. Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
-N=N-	Azo	-NR ₂	Amine tertiaire
-CH= } -CR= }	Méthine	-NHR	Amine secondaire
-CH=NH	Azométhine	-NH ₂	Amine primaire
-CH=N-	Azométhine N substitué	-OH	hydroxyle
-N=O	Nitroso	-OCH ₃	Méthoxyl
	Carbonyle	-I	Iodo
	Thiocarbonyle	-Br	Bromo
-NO ₂	Nitro	-Cl	Chloro
	Azoxy		

I.2.1. Classification chimique

Les colorants azoïques, anthraquinoniques, phtalocyanines et indigoïdes sont parmi les colorants les plus utilisés. D'autres types de colorants tels que les diphenylméthanes, les triphénylméthanes, les colorants polyméthiniques et les colorants du soufre sont aussi d'autres familles chimiques moins utilisés que les premiers.

- a) **Colorants azoïques** : Ces colorants ont pour chromophore le groupe -N=N- ([Figure I.1](#)). Suivant le nombre azo rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques.

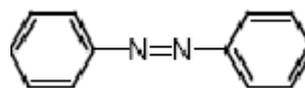


Figure I.1. Structure d'un colorant mono-azoïque



b) **Colorants anthraquinoniques** : D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique (Figure I.2) sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

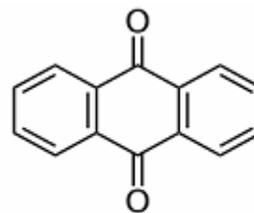


Figure I.2. Structure d'un colorant anthraquinonique

c) **Colorants indigoïdes** : Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ces colorants peuvent être utilisés comme additifs dans les produits pharmaceutiques ainsi que dans les diagnostics médicaux (Figure I.3).

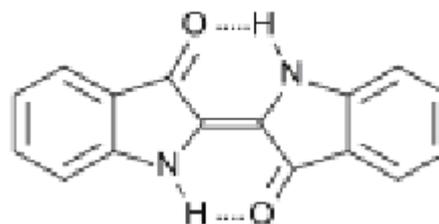


Figure I.3. Structure d'un colorant indigoïde

d) **Colorant Phtalocyanines** : Ils ont une structure complexe basée sur un atome central. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Le colorant le plus utilisé et le plus stable est la phtalocyanine de cuivre (Figure I.4).

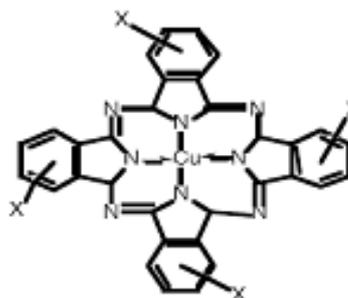


Figure I.4. Structure d'un colorant Phtalocyanines



I.2.2. Classification tinctoriale

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

a) **Colorant à mordant** : Ce type de colorants contient généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, chrome, cobalt, cuivre, nickel ou fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Figure I.5).

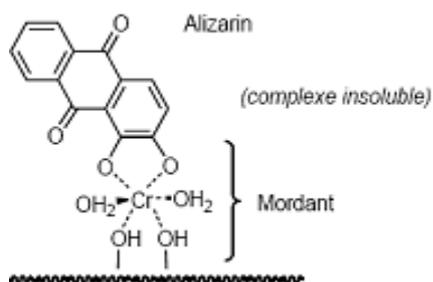


Figure I.5. Structure d'un colorant à mordant

b) **Colorants acides ou anioniques** : Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates (Figure I.6), cette classe de colorants est la plus utilisée de nos jours.

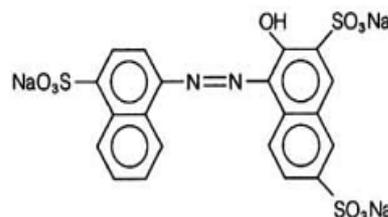


Figure I.6. Structure d'un colorant anionique

c) **Colorants basiques ou cationiques** : Ces colorants sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau (Figure I.7). Ces produits résistent mal à l'action de la lumière de ce fait, ils ne sont pas utilisés pour la teinture de fibres naturelles.

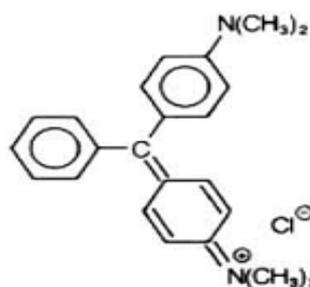


Figure I.7. Structure d'un colorant cationique

e) **Colorants réactifs** : Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres (Figure I.8). Ils sont solubles dans l'eau.

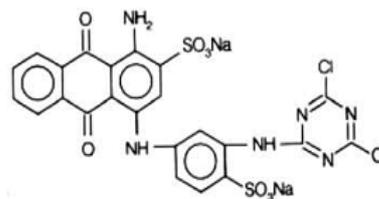


Figure I.8. Structure d'un colorant réactif

f) **Colorants de cuve** : Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline (Figure I.9). La teinture se termine par la réoxydation.

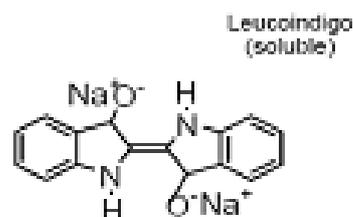


Figure I.9. Structure d'un colorant de cuve

g) **Colorants directs** : Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres (Figure I.10). Ils se distinguent par leur affinité pour les fibrescellulosiques sans application de mordant.

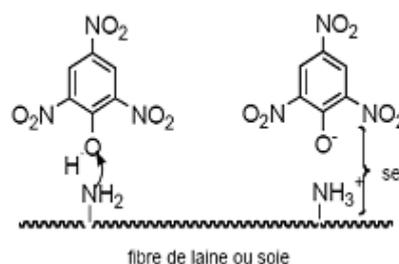


Figure I.10. Structure d'un colorant direct

h) **Colorants azoïques insolubles** (Figure I.11): Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation.

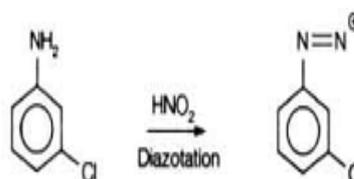


Figure I.11. Structure d'un colorant azoïque insoluble

i) **Pigment** (Figure I.12): Ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Ils sont utilisés en impression textile et en teinturerie.

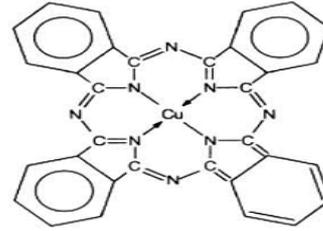


Figure I.12. Structure d'un pigment

I.3. Impact environnemental des colorants textiles

L'un des principaux problèmes environnementaux qui se posent dans les industries textiles est celui des quantités d'eaux résiduaires rejetées et leur décharge. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements (Bendou, 2009).

I.3.1. Toxicité et écotoxicité des colorants textiles

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières et les réceptacles de façon générale, peuvent nuire considérablement aux espèces animales et végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette nuisance pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissous dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes des différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, etc.) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes, etc.) (Benosman, 2011).

I.3.2. Effets délétères des colorants sur l'homme et l'environnement

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (inférieure à 1 mg/L) (Erias, 2011). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eaux usées contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans les écosystèmes naturels 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. 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, notamment l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant atteindre jusqu'à cent mille fois les concentrations initiales dans l'eau.

I.4. Méthodes conventionnels de traitement des eaux polluées

Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour enlever les colorants des rejets industriels ayant comme objectifs la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux (agriculture, lavage des routes, etc.). Parmi ces techniques, on peut citer les méthodes biologiques, physiques, physico-chimiques, et chimiques. La plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit. A cela s'ajoute la production de sous-produits très toxiques dans certains cas. Le [Tableau I.4](#) résume les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

I.4.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels ([Lesage, 2009](#) ; [Harrelkas, 2008](#)). Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes:

- en aérobiose : ils sont effectués en présence d'oxygène,
- en anaérobiose : dans ce cas, les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène.

I.4.2. Méthodes physiques

a) Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination de polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous



les colorants. Seuls les colorants cationiques, à mordant, dispersés et réactifs sont éliminés par cette technique (Barka et al., 2006 ; Reffas, 2010 ; Tatianne, 2011).

b) Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran». L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but est de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause, en grande partie, du prix des matériaux utilisés (Harrelkas, 2008).

I.4.3. Méthodes physico-chimiques: Coagulation – Floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants 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 et soufrés, 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 (Oubagha, 2011 ;Harrelkas, 2008).



Tableau I.3. Avantages et inconvénients des procédés conventionnels (Crini et al., 2006)

Procédé de traitement	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple.	Production de boue importante, faible sélectivité vis-à-vis des polluants.
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques.	Risque de colmatage et coût élevé, production de boues concentrées.
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	Nécessité de régénération de la résine, coût des solvants de régénération élevé.
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et des colorants.	Coût relativement élevé, nécessité de régénérer l'adsorbat.
Biodégradation	Procédé économique ; moins agressive sur l'environnement.	Procédé lent, nécessité de création d'un environnement favorable, nécessité de maintenance et de nutrition.
Procédés d'oxydation	Efficace pour l'élimination des polluants organiques.	Coût d'énergie très élevé, production des sous produits.

I.4.4. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.



Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le chlore. Le H_2O_2 est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme (Tafer, 2007 ; Barka, 2008 ; Bouafia, 2010 ; Naidja, 2010).

1.5. Règlements

Des travaux expérimentaux sur les animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques ; c'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

En Europe les colorants utilisés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine sont réglementés par le Décret n° 89-674 du 18 septembre 1989 et l'Arrêté du 2 octobre 1997. Ces différents textes ont pour but essentiel d'établir une liste « positive » autorisant l'utilisation de tous les produits y figurant et à l'inverse tout ce qui n'est pas référencé sur la liste est interdit. Donc la législation sur les rejets d'eaux résiduelles devient de plus en plus stricte (Commission européenne, 2003).

En France, il existe des conventions mises en place pour permettre de limiter la pollution des eaux en appliquant le principe « pollueur-payeur » (Djelel et al., 2008 ; Journal officiel de la République Française, 2006).

L'Algérie est dotée d'une réglementation, **Loi 06-141**, sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique (Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, 2006). Le **Tableau I.5** précise les limites réglementaires de ces rejets. Mais malheureusement dans les pays africains et notamment en Algérie, les conventions qui nous permettent de définir les responsabilités de chacune des parties mise en cause lors du rejet restent une culture très loin à l'application en réalité.



Tableau I.4. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles

Paramètres	Unité	Valeur limite	Tolérance aux valeurs Limites
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	mg/L	250	300
Matières décantables	mg/L	0,4	0,5
Matières non dissoutes	mg/L	30	40

I.6. Références bibliographiques

- Barka N., Nounah A., Assabane A., AïtIchou Y., **2006**. Évaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles: comparaison avec le charbon actif. COVAPHOS II, 4 :195-203.
- Barka N.,**2008**.L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr-Agadir, Maroc 147 pages.
- Bendou S., **2009**. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration de bains de teintures. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdès, Algérie, 61 pages.
- Benosman A., **2011**.Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Mémoire de Magister, UniversitéAboubakrBelkaid-Tlemcen, Algérie, 89 pages.
- Bouafia S., **2010**.Dégradation des colorants textilespar procédés d'oxydation avancéebasée sur la réaction de fenton. Thèse de Doctorat, Université Saad Dahlab-Blida, Algérie, 160 pages.
- Commission Européenne, **2003**.Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles,Bref Textile, 739 pages.
- Crini G., Badot P.M.,**2006**.Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique, Edition Franche Comté.
- Djelal H.,Rigail M., Boyer L., **2008**.Les effluents industriels et leur traitement, Management & Avenir : 275-288.
- Donzé J.J., **2006**. Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K350, 6 pages.
- EriasEmna, **2011**.Réactivité de surface d'argiles naturelles-étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France,190 pages.



- Harelkas F., **2008**. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat Université Cadi Ayyad (Maroc) et Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 162 pages.
- Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, **2005**. Loi n° 05-12 du 28 JoumadaEthania 1426 correspondant au 4 Août 2005 relative à l'eau.
- Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, **2006**. Décret n° 06-141 du 20 RabieElaouel 1427 correspondant au 19 Avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets industriels.
- Journal officiel de la République Française, **2006**. Loi n° 2006-1772 du 30 Décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques.
- Lesage G., **2009**. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 246 pages.
- NaidjaL., **2010**. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 104pages.
- Oubagha N., **2011**. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-TiziOuzou, Algérie, 116 pages.
- Reffas A., **2010**. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 141 pages.
- Tafer R., **2007**. Photodégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque). Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 114 pages.
- Tatianne F.O., **2011**. Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 214 pages.



Chapitre II

**Procédé de traitement des eaux
par biosorption**

II.1. Historique de la biosorption

Bien que la capacité des micro-organismes vivants d'éliminer des métaux en solution aqueuse ait été étudiée dès les 18^{ème} et 19^{ème} siècles, c'est seulement au cours des trois dernières décennies que les microorganismes vivants ou nonvivants ont été utilisés comme sorbants pour l'élimination et la récupération des matériaux à partir de solutions aqueuses (Donghee et al., 2010). Cette technique est utilisée pour la première fois pour l'élimination et la récupération des matériaux mais actuellement, plusieurs études ont été pu mettre en évidence l'efficacité de la biosorption pour l'élimination des différents polluants organiques (colorants textiles, composés phénoliques, etc.).

Certains articles de synthèse ont rapporté que la première étude quantitative sur la biosorption des métaux a été faite par L. Hecke, qui étudie l'absorption du cuivre par des biomasses fongiques de *T. tritici*. Des études similaires ont également été rapportées par Pichler Wobler en 1922, dans lesquelles l'absorption de Cu, Ag, Ce et Hg par le charbon du maïs a été évaluée. Cette technique est testée même pour des éléments très dangereux comme l'uranium et le thorium (Volesky et Tsezos, 1982).

La biosorption a été pour la première fois utilisée afin d'éliminer et récupérer des métaux ; actuellement, plusieurs études ont montré l'efficacité de la biosorption pour l'élimination de différents polluants organiques (colorants textiles, composés phénoliques, détergents, pesticides, etc.)

II.2. Phénomène de sorption et biosorption

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

La sorption désigne tout processus ayant lieu à l'interface solide-liquide et conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation du soluté. La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par différents mécanismes. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans



l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes en utilisant des matériaux naturels comme sorbants. Le terme « bio » consiste donc en l'utilisation de matériaux d'origine biologique ; ces matériaux peuvent être utilisés soit à l'état natif ou après un traitement chimique, physique ou thermique ([Vieira et Volesky, 2000](#)).

II.3. Principe de la biosorption

Le concept de biosorption de composés (ou éléments) chimiques est apparu à la fin des années 80 ; il repose sur les propriétés de fixation des polluants organiques ou inorganiques présents en solution par des biomasses non vivantes. Il ne faut pas confondre cette propriété avec la bioaccumulation qui se produit lorsqu'un organisme vivant, une plante par exemple, pousse sur un sol pollué et finit par absorber des composés chimiques présents dans ce sol. Les mécanismes mis en œuvre sont totalement différents. Dans le premier cas, il s'agit de phénomènes passifs alors que dans le second il s'agit d'une complexation du polluant par une molécule organique qui est ensuite stockée dans des vacuoles, compartiments cellulaires isolés de la plante ou alors métabolisé au sein de l'organisme vivant ([Gupta et al., 2007](#)).

II.4. Sorbants conventionnels et non conventionnels

Pour traiter les effluents industriels pollués (par des polluants organiques et/ou inorganiques) par le procédé de sorption, plusieurs matériaux conventionnels et non conventionnels ont été utilisés à petite et grande échelle. Hormis les sorbants conventionnellement utilisés (sorbants conventionnels), d'autres matériaux ont été testés ces dernières décennies en vue de rechercher les sorbants les plus efficaces tout en étant moins coûteux et répondant aux exigences d'un développement durable.

II.4.1. Matériaux conventionnels

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles pour décontaminer une solution contenant des polluants ou un effluent gazeux. Il s'agit de matériaux d'origine animale ou végétale (bois, noix de coco, lignine) ayant subi des prétraitements mécaniques et thermiques très poussés. Les CA possèdent une structure très poreuse avec une surface spécifique variant entre 500 et 2000 m²/g ([Gupta et Suhas, 2009](#)). Ces sorbants jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique,



chimique, pétrolière, métallurgique et automobile en raison de leur grande efficacité vis-à-vis d'une large gamme des polluants incluant les métaux lourds, les colorants, les pesticides, les dérivés aromatiques et phénoliques ou encore les odeurs (Crini, 2006). Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse. Le [Tableau II.1](#) présente la capacité de sorption du charbon actif en grains (CAG) exprimée en quantité adsorbée maximale (mg/g) de quelques colorants textiles.

Tableau II.1. Capacité d'adsorption du CAG pour quelques colorants.

Colorant	q_{\max} (mg/g)	Référence
Direct Red 81	240,7	Chiou et al.,2004
Reactive Red 5	278,0	Aksu et Tezer, 2005
Basic Red 46	106,0	Martin et al., 2003
Basic Yellow 21	860,0	Allen et al., 2003

II.4.2. Matériaux non conventionnels

Dans la littérature, une multitude de matériaux appelés sorbants non conventionnels peuvent être utilisés pour dépolluer des effluents industriels. On peut classer ces matériaux en six catégories. Le [Tableau II.2](#) montre quelques exemples de sorbants proposés récemment dans littérature pour enlever des colorants et /ou des métaux lourds initialement présents dans des solutions contaminées. Cependant, beaucoup d'autres eux ne sont pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons économiques, techniques et de reproductibilité de la matière sorbante (il y a peu d'intérêt pour développer des sorbants non conventionnels au niveau industriel) mais surtout d'efficacité (faible capacité de décontamination par rapport aux CAG, manque de sélectivité, problèmes de cinétique).

Ainsi, la mise au point de nouveaux systèmes sorbants, à la fois bon marché et efficaces fait encore l'objet d'un nombre considérables de recherches, comme le montrent les nombreuses publications qui paraissent chaque année. Actuellement, il y a un intérêt pour préparer des matériaux à base de polysaccharides(Crini, 2006).



Tableau II.2. Matériaux non conventionnels pour la biosorption de polluants.

Catégories	Exemples	Références
Charbons actifs préparés à partir de sous-produits	Charbon de bois Déchets agricoles	Jadhaf et al., 2004 Venckatesh et al., 2010
Déchets forestiers ou industriels	Déchets agricoles Sciures de bois	Santhi et al., 2009 Zaharia et al., 2011
Matériaux organiques synthétiques/naturels	Amidon Matériaux polysaccharides	Crini et al., 2006 Hubbe et al., 2012
Matériaux minéraux naturels	Argiles	Erias et al., 2011 Kacha et al., 1997
Biosorbants	Chitine/ chitosane Algues, Biomasse (bactéries)	Wang et al., 2011 Hii et al., 2011

II.5. Utilisation des sorbants d'origine biologique pour l'élimination des polluants industriels

II.5.1. Définition de biosorbants

Les biosorbants sont des matériaux d'origine biologique formés de squelettes organiques et constitués en grande partie par les polysaccharides. De formule brute $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères végétaux (amidon, cellulose, ...), initialement appelés hydrate de carbone.

II.5.2. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en trois catégories : les biosorbant d'origine aquatique, ceux provenant du secteur agro-industriel et les divers matériaux polysaccharides.



a) Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales (bactérie, levure, champignon, algue, plantes aquatiques, etc.). Plusieurs études ont prouvées que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités de sorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques (Crini, 2006). Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture (Chandra Sekharetal., 1998).

❖ Plantes aquatiques- Cas particulier des lentilles d'eau

Les Lemnacées, ou lentilles d'eau, possèdent la caractéristique de former des tapis plus ou moins denses à la surface de l'eau. On peut rencontrer des développements mono-spécifiques, mais le plus fréquemment elles ne vivent pas isolées, mais en association avec d'autres plantes, notamment d'autres Lemnacées. Elles peuvent également être associées à d'autres macrophytes (comme par exemple des fougères aquatiques de petite taille telles *Azolla filiculoides*). La famille des Lemnacées comprend quatre genres : *Lemna*, *Spirodela*, *Wolffia* et *Wolffiella*.

Les lentilles d'eau constituent une source importante de nourriture pour un grand nombre d'oiseaux et de poissons d'eau douce. Elles sont aussi une source de production de bioéthanol et le bioplastiques (Khellaf, 2010). Divers travaux de recherche ont montré l'efficacité d'utilisation des plantes aquatiques (particulièrement les lentilles d'eau) en tant qu'agent épurateur dans les procédés de traitement des eaux. Ces études ont mis en évidence la capacité des lentilles d'eau à sorber, absorber, accumuler, et éliminer divers polluants organiques (pesticides, composés phénoliques, etc.) et inorganiques (métaux lourds, radionucléides, etc.) présents dans des milieux contaminés. Ces mêmes espèces peuvent également être utilisées dans des traitements naturels qui consistent une série d'écosystèmes aquatiques ou semi aquatiques organisés et structurés artificiellement de manière à optimiser leur capacité de rétention pour les différents paramètres de pollution. Plusieurs travaux expérimentaux ont prouvé l'aptitude d'utilisation de l'espèce *Lemnagibba* en tant que plante épuratrice des eaux usées polluées, mais celle-ci a rarement été utilisée comme biosorbant dans le domaine de la dépollution des eaux. Le Tableau II.3 présente quelques travaux de recherche d'utilisation des lentilles d'eau pour l'épuration des eaux polluées.



Tableau II.3. Polluants chimiques traités par des lentilles d'eau.

Polluant	Espèce végétale	Technique utilisée	Référence
Écarlate solophényl	<i>L. gibba</i>	Biosorption	Guendouz et al., 2013
Vertcibacron	<i>L.gibba</i>	Biosorption	Guendouz et al., 2013
Hg	<i>L. minor</i>	Biosorption	Shun-Xing et al., 2011
Zn	<i>L.gibba</i>	Phytoremédiation	Khellaf et Zerdaoui, 2009
Cu, Cr	<i>L. gibba</i>	Phytoremédiation	Ater et al., 2006
Cu, Cr	<i>L.minor</i>	Phytoremédiation	Ater et al., 2006
Cr, Cd, Hg, Pb	<i>L. minor</i>	Phytoremédiation	Kamal et al., 2004
Bleu de méthylène	<i>S. Polyrhiza</i>	Biosorption	Waranusatigul et al., 2003
Phénol	<i>L. minor</i>	Phytoremédiation	Oueslati et al., 1998
Cr, Ni, Zn	<i>L.minor</i>	Phytoremédiation	Zayed et al., 1998

❖ Algues

Les algues constituent une biomasse abondante. Plus d'un million de tonnes sont recueillies ou cultivées annuellement dans le monde. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plus part de la côte maritime mondiale et sont groupés en algues brunes, rouges et vertes. Les algues brunes et rouges sont presque exclusivement d'origine marine, tandis que les majorités des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols. Ainsi, cette biomasse est largement disponible aussi bien dans les pays développés que dans les pays en développement. La composition de la membrane cellulaire des algues joue un rôle très important dans la capacité de rétention des polluants organiques et/ou inorganiques ; pour la majorité des algues vertes, la partie extérieure des membranes est constituée par des polymères pectiques associés à la cellulose, alors que la membrane des algues bleu vertes est constituée par la pectine, la muréine et l'acide muramique ainsi que de l'acide



diaminopimélique. La variabilité de la composition des membranes cellulaires des algues pourra servir comme base pour la biosorption sélective de différents polluants (Ncibi, 2008).

• **Cellules bactériennes**

Les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies aux niveaux des stations d'épuration ou des industries spécialisées dans la fabrication des produits fermentés. A l'instar des algues, les cellules bactériennes ont également fait l'objet de nombreuses recherches. Dans le cas de l'élimination des colorants ou des ions métalliques, les travaux recensés sont surtout focalisés sur la biodégradation de ces composés par les microorganismes tels que les champignons ou les bactéries. Il convient de noter que le processus d'élimination des colorants par des organismes vivants comporte à la fois la sorption et la dégradation (Walker et al., 2003). Le Tableau II.4 résume quelques travaux de recherche ayant traité de l'utilisation de diverses biomasses pour le traitement d'effluents chargés en ion métalliques et/ou colorants.

Tableau II.4. Espèces animales et végétales expérimentées en vue d'une biosorption des polluants présents dans des effluents industriels.

Nom de l'espèce	Type	Polluant testé	Références
<i>Bacillus firmus</i>	Bactéries	Pb	Salehizadeh et al., 2003
<i>Zoogloearamigera</i>	Bactéries	U	Nakajima et al., 2004
<i>Corynebacterium</i>	Bactéries	Rouge Réactive 4	Won et al., 2005
<i>Azolla filiculoides</i>	Plantes aquatiques	Orange Basique	Tanetal., 2010
		Bleu Acide 15	Padmesh et al., 2006
<i>Azolla filiculoides</i> traité par H ₂ O ₂ /MgCl ₂	Plantes aquatiques	Pb, Cd, Zn	Taghiganji et al., 2005
<i>Spirodela Polyrrhiza</i>	Plantes aquatiques	Bleu de Méthylène	Waranusatigul et al., 2003
<i>Eckloniasp.</i>	Algue brune	Cr	Park et al., 2004
<i>Spirogyraspecies</i>	Algue verte	Cr	Gupta et al., 2001
<i>Phytophora</i>	Algue d'eau douce	Vert malachite	VasanthKumar et al., 2006



b) Déchets de l'industrie agro-alimentaire

Les récentes décennies ont vu l'utilisation de sous-produits industriels et des déchets agricoles comme matériaux de biosorption tels que l'écorce de palétuvier pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds, la sciure de pin pour la sorption de colorants métalliques, le régime de palme pour l'élimination de colorants basiques, le tronc de fougère, etc. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leur capacités et vitesse de sorption ont parfois été très proches de celles des charbons actifs commerciaux. Le [Tableau II.5](#) montre quelques exemples de déchets agro-industriels proposés récemment dans la littérature pour sorber des colorants et /ou métaux lourds.

Tableau II.5.Exemples de déchets agro-industriels proposés récemment dans la littérature pour sorber des colorants et /ou métaux lourds.

Nom de l'espèce	Polluant testé	Références
Ecorce de palétuvier	Rouge Direct 23	Tan et al., 2010
Coquille de vert coconut	Cd	HuamanPino et al., 2006
Coquille d'œuf	Rouge Acide 14	Arami et al., 2008
Enveloppe de riz	Vert Brillant	Mane et al., 2007

c) Matériaux polysaccharides

Le chitosane est un polysaccharide formé de copolymères, de glucosamine et du N-acétylglucosamine. Il est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles. La chitine est présente dans la plupart des familles d'espèces vivantes et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés ([Figure II.1](#)).

On peut également trouver la chitine dans la matrice extracellulaire de la plupart des champignons. Le chitosane est moins présent dans la biomasse et il est seulement observé dans quelques micro-organismes, particulièrement ceux de nature fongique. La production de la chitine est aussi abondante que celle de la cellulose. Cependant, la chitine est fabriquée presque exclusivement à partir des carapaces de crustacés (crevette, langouste et écrevisse) ([Crini et al., 2007](#)).



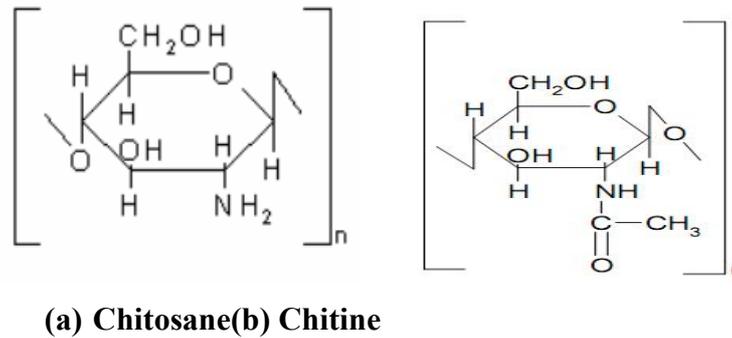


Figure II.1. Structure du monomère de a) chitosane et b) chitine.

Tableau II.6. Exemples de matériaux polysaccharides proposés récemment dans la littérature pour sorber des composés organiques et /ou métaux lourds.

Matériau utilisé	Polluant testé	Références
Chitine	Cd	Benaissa et al., 2002
Chitine	Noir Reactive 5	Filipkowska et al., 2002
Chitine	Noir Reactive 8	Filipkowska et al., 2002
Chitosane g-poly	Bleu de Méthylène	Wang et al., 2010
Chitosane	Cu	Zhao et al., 2007
Cyclodextrin	Phénol	Janus et al., 2003

II.6. Mécanisme de biosorption

La nature exacte des différentes interactions intervenant dans le procédé de biosorption est très peu connue ([Ahalya et al., 2003](#)). Une grande variété de mécanismes chimiques et physiques peut être impliquée comme l'adsorption, la précipitation, la complexation et le phénomène d'échange d'ions. La récupération d'un polluant (organique ou inorganique) en solution aqueuse par ce procédé a fait l'objet d'un grand nombre de publications. Les biosorbants utilisés présentent des compositions chimiques diverses, qui dépendent principalement de leur origine mais aussi de leur mode de préparation. Les groupes aminés (-NH₂), carboxyliques (-COOH), phosphates (-PO₄³⁻) et sulfates (-SO₄²⁻) constituent les principaux groupes fonctionnels qui vont intervenir au niveau de la fixation des polluants organiques ou métalliques ([Guendouz et al., 2013](#) ; [Zheng et al., 2010](#)).

L'affinité et la spécificité des agents biosorbants vis-à-vis des polluants vont dépendre des propriétés chimiques des sites actifs. Les processus physico-chimiques à l'interface

solide/liquide, qui peuvent permettre la fixation des polluants, sont présentés sur la [Figure II.2](#).

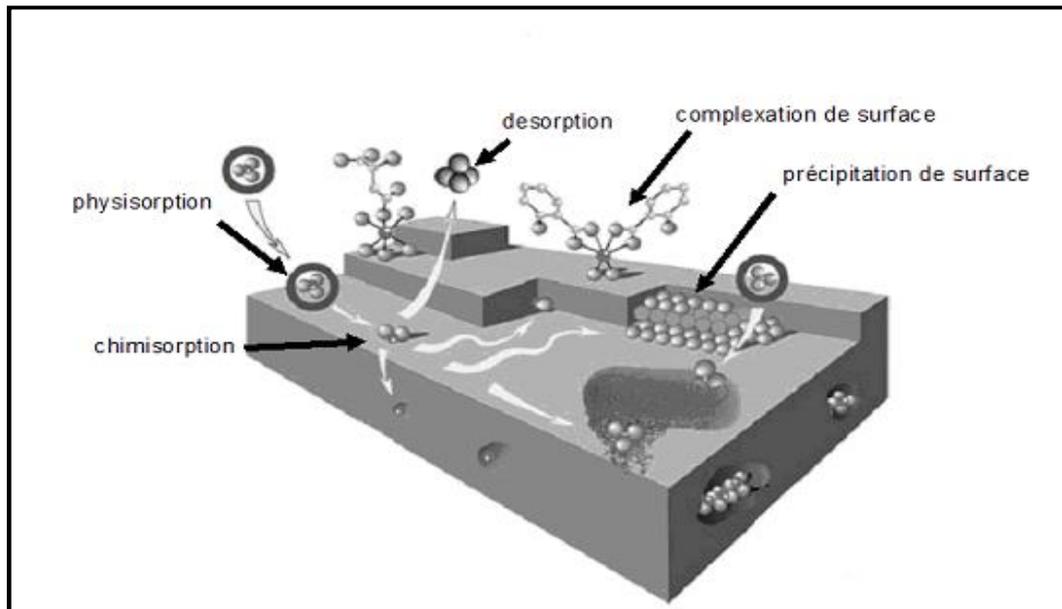


Figure II.2. Différents mécanismes de biosorption (D'après Švecová, 2007)

Adsorption : C'est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou des atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu. Le [Tableau II.7](#) représente la différence entre la physisorption et la chimisorption.

- **Adsorption physique (ou physisorption)** : Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, de type forces de Van der Waals. L'adsorption physique est généralement facilement réversible (Švecová, 2007).
- **Adsorption chimique (ou chimisorption)** : Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée.

Tableau II.7. Différence entre les deux types d'adsorption.

Propriété	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Physique	chimique
Chaleur d'adsorption	< 6 kcal/mol	> 10 kcal/mol
Température du processus	Favorisé par un abaissement de température	Favorisé par un accroissement de température
Désorption	Facile	difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique

Précipitation : C'est le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les polluants précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures.

Complexation : On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH⁻, Cl⁻, SO₄⁻, CO₃²⁻) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

Echange d'ions : le phénomène d'échange ionique au sens large correspond au remplacement d'un ion fixé sur le solide par un autre en solution.

II.7. Application industrielle de la biosorption

Des installations pilotes et quelques unités à l'échelle commerciale ont été construites aux Etats-Unis et Canada au cours des années 1980 et 1990 (Tableau II.8). Ces installations pilotes ont confirmé l'applicabilité de la biosorption comme une technique de récupération des métaux, en particulier dans le cas de l'uranium.

Ces installations pilotes ont aidé les chercheurs à se rendre compte des limites liées à l'utilisation de la biosorption avec la biomasse microbienne inactive dans une application industrielle, principalement en raison du coût et de la formulation de la biomasse en un matériau biosorbant approprié. En outre, l'effet négatif des co-ions dans la solution des métaux ciblés par la biomasse microbienne immobilisée, et la capacité de résistance réduite de la matière biologique, ont rendu le recyclage et la réutilisation des biosorbants encore plus difficile. La biosorption est cependant un processus avec des caractéristiques uniques. Elle peut effectivement séquestrer les métaux dissous dans des solutions très diluées avec une



grande efficacité. Cette technique fait de la biosorption un candidat idéal pour le traitement des eaux résiduaires. En outre, il a récemment été montré que dans les cas de cellules microbiennes métaboliquement actives (réacteurs biologiques), la biosorption contribue en tant que mécanisme parallèle avec d'autres mécanismes de remédiation comme la bioprécipitation et la bioréduction. Pour cette raison, la biosorption doit toujours être prise en compte comme un procédé d'immobilisation de métal basé sur les interactions des cellules microbiennes avec les espèces métalliques solubles.

Tableau II.8. Installations pilotes développées pour le traitement des eaux usées.

Nom de l'installation	Microorganisme utilisé	Références
Bio-fix U.S.	Cyanobactérie	Volesky, 1990 c
Bureau of Mines, (Golden, Colorado)	(<i>Spirulina</i>) Champignon Algue Plantes aquatiques (<i>Lemna sp.</i> , <i>Sphagnum sp.</i>)	
AMT-Bioclaim	<i>Bacillus subtilis</i>	Brierly, 1990
AlgaSORB™	<i>Chlorella vulgaris</i>	Kuyucak, 1990
Bio-recovery system Inc. (New Mexico)		Gernham, 1997
B.V.Sorbex Inc., (Montreal, Canada)	<i>Sargassum natans</i> <i>Ascophyllum nodosum</i> <i>Halimeda opuntia</i> <i>Palmyra pumata</i> <i>Chondrus crispus</i> <i>Chlorella vulgaris</i>	Volesky, 1990c

II.8. Références bibliographiques

Ahalya N., Ramachandra T.V., Kanamadi R.D., **2003**. Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.*, 7(4):63-76.



- Aksu Z., Tezer S., **2000**. Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of Remazol Black B by *R. arrhizus* in a batch system: Effect of temperature. *Process Biochem.*, 36: 431-439.
- Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Johnson P.A., **2003**. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresour. Technol.*, 88: 143-152.
- Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., Tabrizi N.S., **2005**. Removal of dyes from colored textile waste water by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *J. Coll. Int. Sci.* 288: 371-376.
- Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., **2008**. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. *Chem. Eng. J.*: 1392-10.
- Ater M., Aït Ali N., Kasmi H., **2006**. Tolérance et accumulation du cuivre et du chrome chez deux espèces de lentilles d'eau : *Lemnaminor* L. et *Lemna gibba* L. *Revue Sci. Eau* 19 (1), 57-67.
- Benaïssa H., Benguella B., **2002**. Effet des anions et cations sur la cinétique de sorption du cadmium en solution par la chitine. *International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, 7-10 January 2002, Tunis, Tunisia: 815-822.
- Brierley J.A., **1990**. Production and application of a Bacillus-based product for use in metals. *Biosorption*, In: Volesky B., *Biosorption of heavy metals* Florida CRC press: 305-326.
- Chandra Shekar K., **1998**. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *Inter. J. Miner. Process*, 53: 107-120.
- Chiou M.S., Ho P.Y., Li H.Y., **2004**. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments* 60: 69-84.
- Crini G., **2006**. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.*, 97: 1061-1085.
- Crini, G., Badot, P.M., **2008**. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.*, 33: 399-447.
- Crini G., Peindy H.N., Gimbert F., Robert C., **2007**. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solution by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.*, 53: 97-110.



- Filipkowska U., Klimiuk E., Siedlecka E., Grabowski S., **2002**. Adsorption of reactive dyes by modified chitin from aqueous solutions. *Polish J. Environ. Studies*, 11: 57-63.
- Gernham G.W., **1997**. The use of algae as metal biosorbents, In: Waste J., Forster C., *Biosorbents for metal ions* London, UK, CRC Press: 11-37.
- Guendouz S., Khellaf N., Zerdaoui M., Ouchefoun M., **2013**. Biosorption of synthetic dyes (Direct Red 89 and Reactive Green 12) as an ecological refining step in textile effluent treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20 (6): 3822-3829.
- Gupta V.K., Ali I., Saini V.K., **2007**. Defluoridation of waste waters using waste carbon slurry. *Water Res.* 41, (15): 3307-3316.
- Gupta V.K., Shrivastava A.K., Neeraj J., **2001**. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species. *Water Res.*, 35:4079-4085.
- Gupta V.K., Suhas, **2009**. Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review. *J. Environ. Manag.*, 90: 2313-2342.
- Hii S.L., Estrop L.L., Wong C.L., **2011**. Adsorption of Reactive Blue 4 onto the chemically modified red seaweed *Amphiroa foliacea*: Equilibrium, kinetics and modeling studies. *Inter. J. Phys. Sci.*, 6(31):7171-7182.
- Hubbe A.M., Beck K.R., O'Neal G.W., Sharma Y.C., **2012**. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review dyes. *bio. Resourc.* 7 (2): 2592-2687.
- HuamanPino G., Souza de Mesquita L.M., Torema M.L., Saavedra Pinto G.A., **2006**. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Miner. Eng.*, 19: 380-387.
- Jadhaf D.N., Vanjara A.K., **2004**. Adsorption kinetics study: removal of dyestuff effluent using sawdust, polymerized sawdust, and sawdust carbon II. *J. Chem. Technol.*, (11): 42-50.
- Janus L., Carbonnier B., Deratani A., Bacquet M., Crini G., Laureyns J., **2003**. New HPLC stationary phases based on (methacryloyloxypropyl-b-cyclodextrin-co-N-vinylpyrrolidone) copolymers coated on silica- Preparation and characterization, *New J. Chem.*, 27: 307-312.
- Kacha S., Ouali M.S., Elmaleh S., **1997**. Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et les sels d'aluminium. *J. WaterSci.*, 2:233-248.
- Kamal M., Ghaly A.E., Mahmoud N., Coté R., **2004**. Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. *Environ. Inter.*, 92: 1029-1039.
- Khellaf N., Zerdaoui M., **2009**. Phytoaccumulation of zinc by the aquatic plant, *L. gibba* L. *Bioresour. Technol.*, 100, 6137-6140.



- Khellaf N., **2010**. Tolérance aux métaux Cd, Cu, Ni et Zn chez les lentilles d'eau- Application à la phytoremédiation de Zn par l'espèce aquatique *Lemnagibba*. Thèse de Doctorat, Université de Annaba, Algérie, 150 pages.
- Kuyucak N., Volesky B., **1990**. Feasibility of biosorbents application, In biosorption of heavy metals Florida: CRC press: 372-377.
- Li S-X., Yinga Z.F., Yanga H., Ni J-C., **2011**. Thorough removal of inorganic and organic mercury from aqueous solutions by adsorption on *Lemna minor* powder, J. Hazard. Mater. (186): 423-429.
- Mane V.S., Mall I.D, Srivastava V.C., **2007**. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous Solution by rice husk ash, J. Environ. Manage., 84:390-400.
- Martin M.J., Artola A., Balaguer M.D., Rigola M., **2003**. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, Chem. Eng. J., 94: 231-239.
- Nakajima A., Tsuruta T., **2004**. Competitive biosorption of thorium and uranium by *Micrococcus luteus*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 260:13-8.
- Oueslati M.A., Haddad M., Blake G., **1998**. Elimination du phénol par deux plantes aquatiques: *Juncus fontanesii* (Gay) et *Lemna minor*. L. Revue Sci. Eau 11 (4), 555-568.
- Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M., **2006**. Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macro alga *Azolla filiculoides*: batch and column studies. Dyes and Pigments 71:77-82.
- Park D., Yun Y.S., Cho H.Y., Park J.M., **2004**. Chromium biosorption by thermally treated biomass of the brown seaweed, *Ecklonia sp.*, Ind. Eng. Chem. Res., 43: 8226-8232.
- Park D., Yun Y-S., Park J.M., **2010**. The past, present and future trends of biosorption. Biotech. Bio. Eng., 15: 86-102.
- Santhi T., Manonmani S., **2009**. Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption using granulated *Annonasquamosa* Seed. E-J. Chem., 6(4) :1260-1266.
- Švecová L., **2007**. Etude des propriétés adsorbantes de biomasses fongiques – Application au traitement d'effluents métallifères, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale National-Saint-Etienne, France, 321 pages.
- Taghiganji M. Khosravi M., Rakhshae R., **2005**. Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the wastewater by treated *Azolla filiculoides* with H₂O₂/MgCl₂, Int. J. Environ. Sci. Tech., (1):265-271.



- Tan C-Y., Li G., Lu X-Q., Chen Z-L., **2010**. Biosorption of Basic Orange using dried *A. fliculoides*, *Ecol. Eng.*, 36: 1333-1340.
- Tan L.S., Jain K., Rozaini C.A., **2010**. Adsorption of textile dye from aqueous solution on pretreated mangrove bark, an agricultural waste: equilibrium and kinetic studies. *J. Applied Sci. Environ. Sanit.*, 5 (3):283-294.
- VasanthKumar K., Ramamurthi V., Sivanesan S., **2006**. Biosorption of Malachite Green, a cationic dye onto *Pithophora sp.*, a fresh water alga. *Dyes and Pigments*, 69:102-107.
- Venckatesh R., Amudha T., Rajeshwari S., Chandramohan M., Jambulingam M., **2010**. Kinetics and equilibrium studies of adsorption of Direct Red-28 onto *punicagranatumcarbon*. *Internat. J. Eng. Sci. Technol.*, 2(6):2040-2050.
- Vieira R., Volesky B., **2000**. Biosorption: a solution to pollution, *Internat. Microbiol.*, (3):17-24.
- Volesky B., **2001**. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59: 203-216.
- Volesky B., **1990**. Removal and recovery of heavy metals by biosorption, In: Volesky B., *Biosorption of heavy metals Florida*: CRC press: 8-43.
- Walker G.M., Hansen L., Hanna J.A., Allen S.J., **2003**. Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Res.* 37: 2081–2089.
- Wang L., Zhang J, Wang A., **2011**. Fast removal of Methylene Blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly. *Desalination*, 266: 33-39.
- Waranusatigul P., Pokethitiyook P., Krautrachue M., Upatham E.S., **2003**. Kinetics of basic dye biosorption by giant duckweed. *Environ. Pollut.*, 125: 385-392.
- Won S.W., Choi S.B., Yun Y.S., **2005**. Interaction between protonated waste biomass of *Coryne bacterium glutamicum* and anionic dye Reactive Red 4. *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 262: 175-80.
- Zaharia C., Suteu D., **2011**. Optimization study of Orange 16 dye sorption from aqueous systems using sawdust wastes, *Chem. Bull.*, 56(70):24-28.
- Zayed A., Gowthaman S., Terry N., **1998**. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: I-Duckweed. *J. Environ. Qual.*, 27: 715-721.
- Zheng Y., Hua S., Wang A., **2010**. Adsorption behavior of Cu^{2+} from aqueous solutions onto starch-g-poly (acrylic acid)/sodium humate hydrogels. *Desalination*, 263:170-175.
- Zhao F., Yu B., Yue Z., Wang T., Wen X., Liu Z., Zhao C., **2007**. Preparation of chitosan gel beads for copper (II) ion adsorption. *J. Hazard. Mater.*, 147: 67-73.



Chapitre III

Modélisation des équilibres et des cinétiques de biosorption

III.1. Modélisation des équilibres de biosorption

Jusqu'à ce jour, il n'y a aucune équation mathématique théorique ou semi-empirique pour modéliser des données expérimentales relatives aux équilibres de biosorption. Ce phénomène représenté en partie par un transfert de matière d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide est souvent décrit par les isothermes d'adsorption. Ces dernières permettent de rendre compte des relations d'équilibre existant entre le soluté à sorber et le sorbant.

III.1.1. Classification des isothermes d'adsorption

La forme des isothermes d'adsorption peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé. Selon Gille, ces isothermes peuvent être classées en quatre types (Chitour, 1981): type C, type L, type H et type S. Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

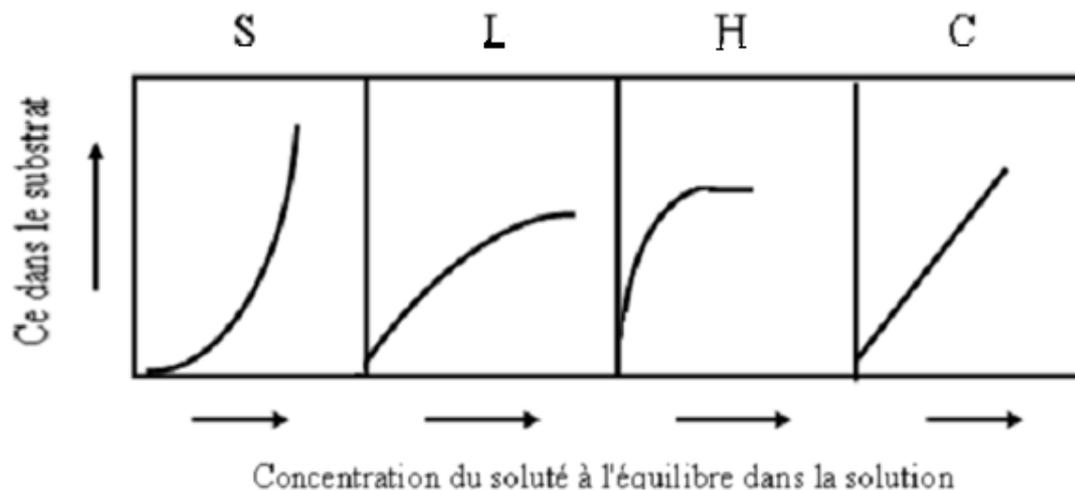


Figure III.1. Classification des isothermes d'adsorption

➤ Isotherme de type C

L'isotherme de type C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbés pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution (K_d) ou coefficient de partage (k_p).

➤ Isotherme de type L

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente ; la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation



progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes. Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme L à partir de données expérimentales.

➤ Isotherme de type H

L'isotherme de type H décrit une interaction forte entre adsorbant et adsorbé et peut être un cas extrême du type L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible.

➤ Isotherme de type S

L'isotherme de type S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbant-adsorbé est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbé. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés.

III.1.2. Modèles des isothermes

a) Modèles des isothermes pour l'adsorption simple

Au nombre des modèles rapportés dans la littérature, figurent les équations de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich (D-R). Ces différents modèles, utilisés pour décrire les résultats expérimentaux de la présente étude, sont détaillés ci-après.

❖ Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir établi en 1918 (Langmuir, 1918) est basé sur les hypothèses suivantes:

- La formation d'une seule couche d'adsorbé sur la surface de l'adsorbant,
- L'existence de sites définis d'adsorption,
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption),
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante:



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

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{III.2})$$

Où C_0 est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),
 k_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg),
 q_{\max} est la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre (Theivarasu et al., 2010) qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, R_L , est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{III.3})$$

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

La constante de Langmuir K_L (L/mol) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction (J/mol) qui représente la différence entre l'état initial du système (soluté libre en solution) et l'état final (soluté entièrement sorbé). On utilise la relation :

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (\text{III. 4})$$

Où R le constant des gaz parfaits (J/molK),
 T la température (K).

Pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG° est négative (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de ΔG est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour le polluant.



➤ **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est semi empirique (Freundlich, 1906). Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbat, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction de l'énergie d'adsorption ; il est donné par la relation :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.5})$$

Où K_F est la constante de Freundlich rendant compte de la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) ;
 $1/n$ est un paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption (-)

La linéarisation de cette équation donne la relation suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} (\ln C_e) \quad (\text{III.6})$$

Les paramètres de Freundlich sont des constantes caractéristiques du couple adsorbant-adsorbat, déterminées expérimentalement à une température donnée. Ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption. Il est limité aux milieux dilués et prend en compte les interactions adsorbant-adsorbat. Dans cette équation le paramètre K_F peut être défini comme étant un coefficient d'adsorption qui représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre, alors que $1/n$ est une mesure de l'intensité d'adsorption ou hétérogénéité de la surface. Si $1/n = 1$, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration et si $1/n < 1$, l'isotherme correspond à un type L (isotherme de Langmuir) ; tandis que $1/n > 1$ révèle de fortes interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

➤ **Modèle de Temkin**

L'utilisation du modèle de Temkin permet de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées sur une surface non uniforme. Cet effet peut se superposer aux effets de hétérogénéité de la surface. L'équation de Temkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique (Vijayaraghavan et al., 2008). Elle est donnée par l'équation suivante :



$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad (III.7)$$

Où K_T (L/mg) et b_T (J/mol) sont les constantes de Temkin.

La forme linéarisée de cette équation est donnée par :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} (\ln C_e) \quad (III.8)$$

➤ **Modèle d'Elovich**

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre de sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Il est décrit par la relation:

$$\frac{q_e}{q_{max}} = K_E C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_{max}}\right) \quad (III.9)$$

Où K_E est la constante d'Elovich (L/mg).

La linéarisation de cette équation est donnée par :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln \frac{K_E}{q_{max}} - \frac{1}{q_{max}} q_e \quad (III.10)$$

➤ **Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)**

Les données d'adsorption en phase liquide peuvent également être analysées par l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R). Cette isotherme est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel constant d'adsorption ; L'équation de D-R et sa forme linéarisée sont données par les relations suivantes :

$$q = q_{max} (e^{-\beta}) \quad (III.11)$$

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta e^2 \quad (III.12)$$

Où $e = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ est le potentiel Polanyi (J/mol),

q_{max} est la quantité adsorbée maximale (mg/g),

β est une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol²/J²).



β et E (kJ/mol) sont liés par la relation suivante (Ozcan et al., 2006) :

$$E = \sqrt{\frac{1}{2\beta}} \quad (\text{III.13})$$

L'énergie E permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si E est comprise entre 8 et 16 kJ/mol, le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de $E < 8$ kJ/mol, le processus d'adsorption est de nature physique. Si $E > 16$ kJ/mol le processus est dominé par la diffusion intraparticulaire (Ozcan et al. 2005, Ozcan et al. 2006).

b) Modèles des isothermes pour l'adsorption compétitive

L'adsorption simultanée de solutés présents dans un mélange a également été modélisée par des équations mettant en évidence une adsorption compétitive. Les équations les plus utilisées sont les modèles de Langmuir et Freundlich modifiés.

➤ **Le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive**

Bien que l'isotherme de Langmuir soit employée couramment, sa linéarisation ne donne pas toujours de bons résultats. Plusieurs explications ont été suggérées. Selon cette formule, la capacité de saturation q_m est indépendante de la compétitivité (les différentes espèces sont adsorbés par les sites d'adsorption); par contre, la constante d'affinité $K_{L,i}$ est dépende de la compétitivité des espèces (Limousin, 2007 ; Yesuf et al., 2008). Pour un mélange à n constituants, la quantité adsorbée à l'équilibre du soluté « i » est donnée par la relation :

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_{L,i} C_{i,e}}{1 + \sum_{i=1}^n K_{L,i} C_{e,i}} \quad (\text{III.14})$$

Dans le cas d'un système binaire (système à deux solutés), la quantité adsorbée à l'équilibre du soluté 1 (par exemple) peut être exprimée par la relation représentant la forme linéaire de l'équation (III.13) (Barka et al., 2010) :

$$\frac{1}{q_{e,1}} = \frac{1}{q_{\max,1}} + \frac{1 + K_{L,2} C_{e,2}}{K_{L,1} q_{\max,1}} * \frac{1}{C_{e,1}} \quad (\text{III.15})$$

L'inverse de l'ordonnée à l'origine est égal à $q_{\max,1}$. La pente de cette droite (P) est fonction de la concentration du soluté (C_2). A partir des pentes obtenues à différentes concentrations à



l'équilibre du soluté 2, on peut obtenir les autres constantes d'adsorption à l'aide de l'équation suivante :

$$p = \frac{1 + K_2 C_{e,2}}{K_{L,1} q_{\max,1}} \quad (\text{III.16})$$

La forme linéaire de cette équation est exprimée par la relation suivante qui, à partir des valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente, permet de calculer respectivement K_1 et K_2 :

$$p = \frac{1}{K_1 q_{\max,1}} + \frac{K_2}{K_1 q_{\max,1}} * C_{e,2} \quad (\text{III.17})$$

➤ **Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive**

De nombreux modèles de Freundlich ont été établis, souvent empiriques, sans aucune base physique. Par exemple, certaines isothermes modifiées de Freundlich ([Fritzet, 1981](#) ; [Shiendorf et al.,1981](#)) généralisent l'équation de Freundlich pour m espèces compétitives d'après l'équation suivante ([Erias et al.,2011](#)) :

$$q_i = K_i C_i \left(\sum_{j=1}^m a_{i,j} C_j \right)^{n_i-1} \quad (\text{III.18})$$

Où : $a_{i,j}$ est le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j ,
 n_i est le paramètre d'isotherme de Freundlich de l'espèce i ,
 C_i et C_j sont les concentrations en solution des espèces i et j à l'équilibre.

III.2.Modélisation des cinétiques de biosorption

La cinétique d'adsorption (ou de biosorption) est un des paramètres indicateurs de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide ([Ceyhanetal., 2001](#)).A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. Cette modélisation permet de développer des équations mathématiques afin de prédire la performance du phénomène quand il est appliqué à l'échelle industrielle. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que, le modèle de Lagergren (Modèle de pseudo-premier-ordre), le modèle cinétique de



pseudo-second- ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire. Ces modèles cinétiques sont généralement appliqués à la biosorption de composés présents dans des systèmes mono-solutés et rarement testés pour les mélanges (Mahmoodi et al., 2011 ; Ghaedi et al., 2013).

III.2.1 Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Lagergren (1898) propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixée à la surface du matériau en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes (Ho et al., 1998). L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée q_t , soit :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.19})$$

Où K_1 est la constante cinétique de pseudo-premier-ordre (min^{-1}),
 q_t est la capacité d'adsorption au temps t (mg/g),
 q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation (III.18) avec les conditions limites, $q_t = 0$ quand $t = 0$, donne :

$\ln(q_e - q_t) = -K_1 t$ (III.20) La constante K_1 est évaluée par la pente de la droite représentant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$.

III.2.2. Modèle cinétique de pseudo-second-ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre est développé par Ho et al. Ce modèle, supposant une vitesse d'adsorption proportionnelle au carré de la quantité adsorbée, s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.21})$$

Où K_2 représente la constante cinétique de pseudo-second-ordre (g/mg min). L'intégration de l'équation (III.20) avec les conditions initiales, $q_t = 0$ quand $t = 0$ donne l'équation suivante (Ho et al., 1999) :



$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III.22})$$

III.2.3. Équation d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes. La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante (Bulut et al., 2008 ; Venckatesh et al., 2010) :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{III.23})$$

Les constantes α et β sont les coefficients d'Elovich. L'intégration de l'équation (III.23) avec les conditions initiales, $q_t = 0$ quand $t = 0$, permet d'obtenir la relation suivante :

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (\text{III.24})$$

Où α représente la vitesse initiale de sorption (mg/gmin),

β est la constante de désorption (g/mg).

III.2.4. Modèle de diffusion intraparticulaire

La fixation d'un polluant sur des particules sorbantes peut être modélisée par un ensemble de phénomènes comprenant quatre étapes successives, à savoir:

1. Le transfert du soluté du cœur de la solution vers le film liquide qui entoure les particules,
2. La diffusion dans le film liquide vers la surface de l'adsorbant (diffusion externe),
3. Le transfert du soluté de la surface vers les sites de fixation interne (diffusion intraparticulaire),
4. L'interaction du soluté avec les groupements fonctionnels de l'adsorbant.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule ; la diffusion intraparticulaire devient alors l'étape limitante. Le modèle de la diffusion intraparticulaire est proposé par Weber et Morris, ce modèle est donné par l'équation suivante (Weber et al., 1963):

$$q_t = K_{d,i} t^{1/2} \quad (\text{III.25})$$



K_{di} est la constante de la vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) ; elle est égale à la pente de la droite représentant la fonction $q_t = f(t^{1/2})$.

III.3. Etude thermodynamique

L'effet de la température sur le procédé de biosorption ainsi que sa spontanéité peuvent être décrits par plusieurs paramètres thermodynamiques à savoir la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), la variation de l'enthalpie (ΔH) et la variation de l'entropie (ΔS). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes (Arunima et al., 2005 ; Patil et al., 2011) :

- Energie libre :
$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{III.26})$$

Où
$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.27})$$

T est la température absolue (K),

R est la constante universelle des gaz parfaits (mol/ j K).

- Enthalpie et entropie :
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.28})$$

L'équation (III.27) est l'équation de Van'tHoff ; elle permet d'évaluer respectivement l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'un système thermodynamique à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite représentant $\Delta G = f(T)$.

Les relations (III.26), (III.27) et (III.28) peuvent être regroupées en une seule relation, soit :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{III.29})$$

III.4. Références bibliographiques

Arunima S., Bhattacharyya K.G., **2005**. Utilization of biosorbent based on Azadirachta Indica (Neem) leaves for removal of water-soluble dyes. Chem. Technol.,(12): 285-295.

Bulut E., Ozacar M., Sengil I., **2008**. Adsorption of Malachite Green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. Microp. Mesop. Mater., 115: 234–246.

Ceyhan O., Baybas D., **2001**. Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, Turk. J. Chem., 25: 193-200.



- Chitour S.E., **1981**. Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU,
- EriasEmna, **2011**. Réactivité de surface d'argiles naturelles-étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France, 190 pages.
- Freundlich H., **1906**. Adsorption in solutions. *Z Phys. Chem. Germany*, (57): 385–470.
- Fritz W., Schundler E.U., **1981**. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon II: adsorption kinetics in batch reactor, *Chem. Eng. Sci.*,:721-736.
- Ghaedi M., Hajati, S., Barazesh B., Karimi F., Ghezlbash G., **2013**. *Saccharomyces cerevisiae* for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant Green and Methylene Blue. *J. Indus. Eng. Chem.*, 19 (1), 227-233.
- Gilles C.H., Mac Ewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D.J., **1960**. Studies in adsorption: Part XI, «A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids», *J. Chem. Society*, (10): 3973-3993.
- Ho YS., McKay G., **1998**. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Saf. Environ. Protection*, (98): 183-191.
- Ho YS., McKay G., **1999**. Pseudo-second-order model for sorption process, *process biochem.*,(34): 451-465.
- Langmuir I., **1918**. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Americ. Chem. Soc.*,:1361–403.
- Limousin G., Gaudet JP., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., et Krimissa M., **2007**. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *applied geochem.*,(22): 249-275.
- Mahmoodi N.M., Salehi R., Arami M., **2011**. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination*, 272, 187-195.
- Özcan A., Özcan S., **2005**. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant modified sepiolite, *J. Hazard. Mater.*, 125: 252–259.
- Özcan A., Mine Öncü E., Özcan S., **2006**. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 277: 90–97.
- Patil S., Renukdas S., Patel N., **2011**. Removal of Methylene Blue a basic dye from aqueous solution by adsorption using teak tree (*Tectona Grandis*) bark powder, *environ. Sci.*, 1(5): 711-726.



- Sheindorf C.H.,Rebhun M.A., **1981**. Freundlich type multicomponent isotherm, J. Coll.Interf. Sci., 79(1):136-142.
- Theivarasu C., Mysamy S., **2010**. Equilibrium and Kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shells a new adsorbent, Inter. J. Eng. Sci. Tech., 2(11): 6284-6292.
- Venckatesh R.,Amudha T., RajeshwariS., **2010**.Kinetics and equilibrium studies of adsorption of Direct Red-28 onto *punicagranatum* carbon,Inter. J Eng. Technol., 2(6): 2040-2050.
- Vijayaraghavan K., Yun Y.S., **2008**. Bacterial biosorbents and biosorption, Biotech. Advances, 26: 266-291.
- Weber W.J., Morris J.C., **1963**. Kinetics of adsorption of carbon from solutions, J. Sanit. Eng., Div., Amer. Soc. Eng., 89: 31-63.
- Yesuf J.N., DeVantier B.A., Chevalier L.R., **2008**.Bisoluteequilibrium studiesforthe sorptionof basic dyes onaGACfrom almond shells:A nonlinear approach, WaterAirSoilPollut., (8):387–393.



Chapitre IV

Matériels et Méthodes

IV.1.Introduction

Afin d'étudier et de mettre en évidence la faisabilité d'utiliser la biomasse de plantes aquatiques dans l'épuration d'eaux contaminées par des colorants textiles, des protocoles, techniques et dispositifs expérimentaux doivent être mis en œuvre. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental afin de pouvoir reproduire ces essais ; il consiste en :

- Une description rigoureuse du matériel et dispositifs avec schémas explicatifs,
- Une caractérisation des produits chimiques et naturels utilisés,
- Un rappel des techniques analytiques utilisées,
- Une description des méthodes et procédures d'opération.

IV.2. Sélection et préparation du biosorbant

Le biosorbant sélectionné dans le présent travail pour l'élaboration des essais de biosorption des colorants textiles est issu d'une biomasse séchée de lentilles d'eau de type *L.gibba*, une plante aquatique flottante très abondante dans le nord-est d'Algérie. Cette espèce est collectée au printemps de petites marres d'eaux naturelles situées dans la ville d'El-Tarf (nord-est algérien). Les plantes repiquées de leur milieu naturel (Figure IV.1) sont transportées jusqu'au laboratoire dans des récipients en plastique remplis d'eau. Un premier traitement consiste à séparer les meilleures frondes (vertes et pourvues de racines) des mauvaises (chlorotiques et nécrosées) et d'autres impuretés (Khellaf, 2010).



Figure IV.1. Milieu de prélèvement de l'espèce *L. gibba* (El-Tarf, Algérie).

Les lentilles d'eau à conserver pour les essais de biosorption sont lavées plusieurs fois avec de l'eau de robinet puis de l'eau distillée afin d'éliminer les différentes impuretés collées aux

plantes. Après filtration, la biomasse humide est séchée dans une étuve jusqu'à ce que son poids devienne constant (séchage à 70 °C pendant 48 heures environ). La biomasse obtenue, qu'on appellera BLG (biomasse de *L. gibba*) est alors conservée dans des dessiccateurs pour une utilisation ultérieure.

IV.3. Préparation du sorbat (colorants)

Les polluants organiques choisis dans ce travail sont des colorants textiles utilisés abondamment dans l'industrie textile algérienne implantée dans la ville de Constantine (Est algérien); il s'agit de l'écarlate solophényl BNLE (colorant rouge) et du vert cibacron (colorant vert). Ces deux produits synthétiques sont utilisés dans les opérations de teinturerie et d'ennoblissement. Quelques caractéristiques physicochimiques et informations relatives à ces deux colorants sont présentées dans le [Tableau IV.1](#).

Les solutions mères (1 g/L) des colorants, sont délicatement préparées par dissolution de la quantité adéquate de chaque colorant dans l'eau distillée. Elles sont conservées dans un incubateur à température égale à 4 °C. Les solutions filles, de concentrations définies et préparées juste avant les essais expérimentaux de biosorption, sont obtenues par dilution des solutions mères. Les formules chimiques développées de ces colorants textiles sont présentés dans la [Figure IV.2](#).

<i>Tableau IV.1. Propriétés physicochimiques des colorants (Hadj salah, 2012)</i>		
Propriétés	Ecarlate solophényl	Vert cibacron
Physicochimiques		
Formule brute	$C_{44}H_{32}N_{10}Na_4O_{16}S_4$	$C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S, 6Na$
Poids moléculaire	1372	1837,7
Aspect physique	Poudre rouge vif	Poudre vert bleuté
Nom commercial (anglais)	Direct Red 89	Reactif Green 12
Classe (chimique)	Colorant azoïque	Colorantazoïque
Classe (tinctoriale)	Colorant direct	Colorant réactif
Abréviation	ES	VC
λ_{max} (nm)	494	615



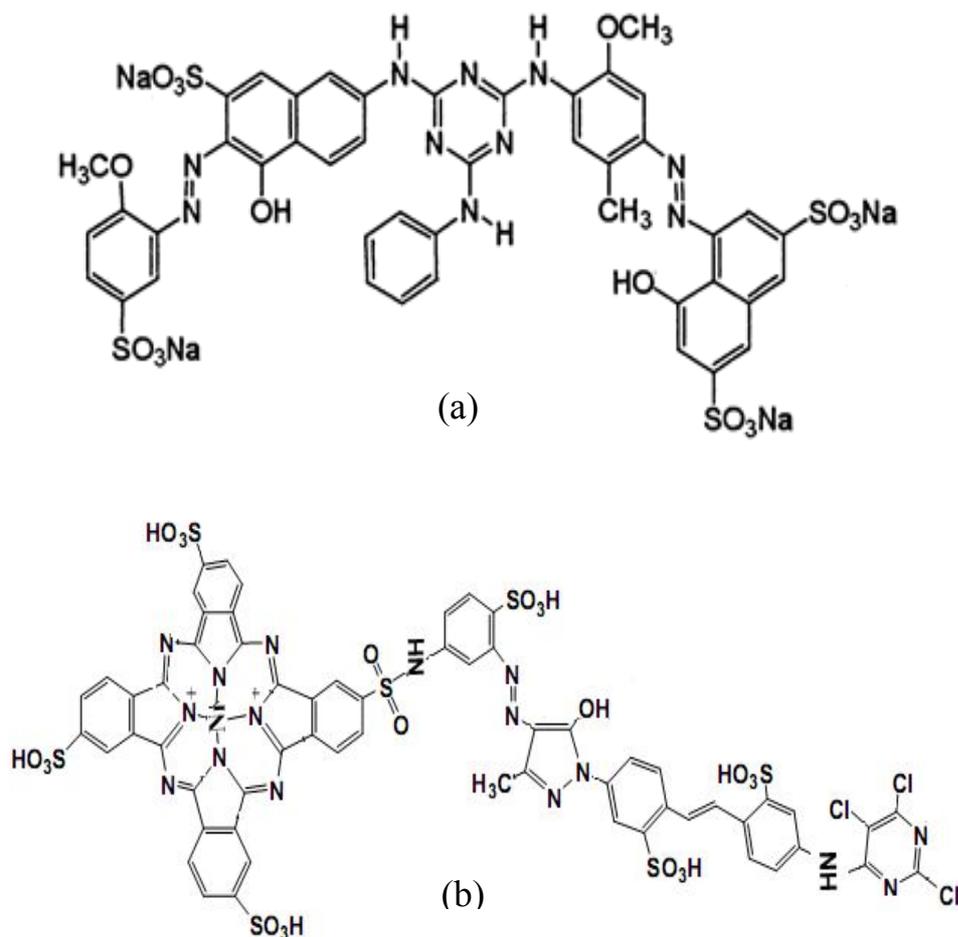


Figure IV.2. Structure chimique des colorants (a) Ecarlate solophénylet (b) Vert cibacron

IV.4. Méthodes analytiques

L'étude de la biosorption des deux polluants sélectionnés dans la présente étude par la biomasse sèche des lentilles d'eau nécessite des techniques d'analyse adéquates susceptibles de caractériser, identifier et expliquer le phénomène en question. A cet effet, l'analyse spectrophotométrique UV-Vis est utilisée pour le dosage des colorants en phase aqueuse et l'analyse des pigments libérés par la biomasse. D'autres techniques analytiques sont appliquées dans ce travail comme la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'Infrarouge à Transformé de Fourier qui servent à caractériser le biosorbant et expliquer des mécanismes et éventuels phénomènes mis en jeu durant la biosorption. Une revue succincte de ces techniques est présentée ci-après.

IV.4.1.Spectrophotométrie UV-vis

a) Principe

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution alors que l'autre partie est transmise (Figure IV.3). La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert donnée par la relation :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon L C \quad (IV .1)$$

I_0 est l'intensité du faisceau incident,

I est l'intensité du faisceau émergent,

C est la concentration de la solution à analyser,

ϵ est le coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

L est l'épaisseur de la cuve (1 cm).

On appelle absorbance (A) ou densité optique, l'expression $\log \frac{I_0}{I}$; ainsi l'équation IV.1 devient comme :

$$A = \epsilon L C \quad (IV .2)$$

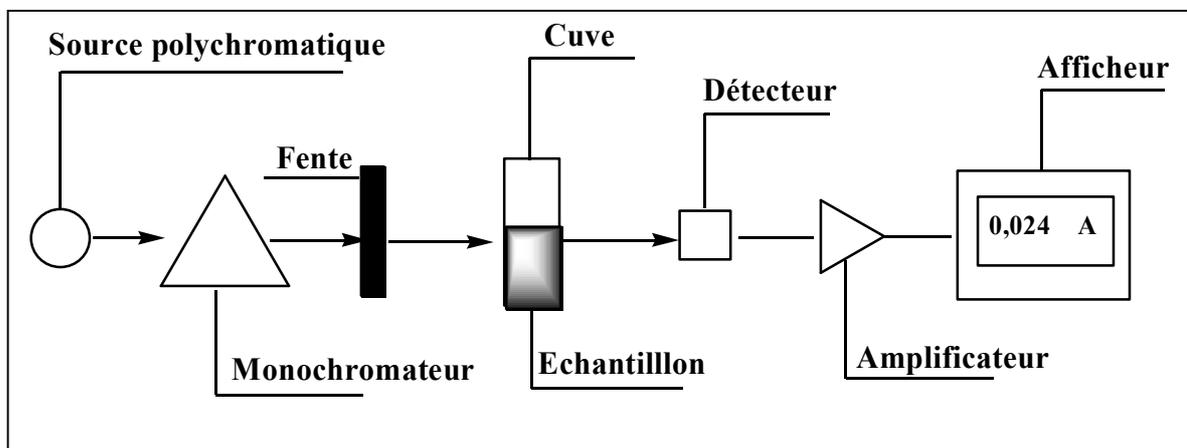


Figure IV.3. Schéma de principe du spectrophotomètre.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière ; elle passe par un maximum quicorrespond à une longueur d'onde (λ_{max}) pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que



dans un certain domaine de concentration appelé «domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage. Dans notre étude l'analyse spectrophotométrique UV-vis est utilisée pour le dosage des colorants en phase aqueuse et l'analyse des pigments libérés par la biomasse (Erias, 2008).

b) Méthode de dosage des colorants

La loi de Beer-Lambert est additive (exception faite pour la transmittance). Pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme des absorbances des espèces. Ainsi, pour n espèces absorbantes, on a :

$$A = \sum_{i=1}^n C_i \epsilon_i L \text{ (IV.3)}$$

Dans notre travail, la solution à analyser contient les molécules d'eau distillée, les molécules de colorant et les pigments verts libérés par la biomasse sèche de *L.gibba*. Il est donc nécessaire de déterminer au préalable l'absorbance de ces pigments (dans un essai de contrôle) pour ensuite la retrancher de la valeur de l'absorbance totale de la solution à traiter.

c) Méthode de dosage simultanée de deux colorants par UV-vis

En tenant compte de la loi d'additivité des absorbances, un système binaire contenant deux solutés (1) et (2) de concentrations C_1 et C_2 a pour absorbance totale :

$$A_T = \epsilon_1 C_1 L + \epsilon_2 C_2 L \text{ (IV.4)}$$

Si le colorant (1) absorbe à λ_1 et λ_2 et le colorant (2) absorbe seulement à λ_2 , on peut alors écrire :

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = \epsilon_1^{\lambda_1} C_1 L \text{ (IV.5)} \\ A_{\lambda_2} = \epsilon_1^{\lambda_2} C_1 L + \epsilon_2^{\lambda_2} C_2 L \end{cases}$$

La résolution du système ci-dessus permet de déduire les valeurs des concentrations des deux colorants présents dans une solution binaire (Mesplede et al., 2004). Les relations sont les suivantes :

$$C_1 = \frac{A_{\lambda_1}}{L \epsilon_1^{\lambda_1}} \text{ (IV.6)}$$

$$C_2 = \frac{A_{\lambda_2} - L \epsilon_1^{\lambda_2} C_1}{L \epsilon_2^{\lambda_2}} \text{ (IV.7)}$$



A_{λ_1} et A_{λ_2} correspondent aux absorbances du mélange de colorants aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , respectivement.

$\epsilon_1^{\lambda_1}$ et $\epsilon_1^{\lambda_2}$ sont les coefficients d'extinction molaire du colorant (1) à λ_1 et λ_2 ;

$\epsilon_2^{\lambda_2}$ est le coefficient d'extinction molaire du colorant (2) à λ_2 ;

Ces trois coefficients sont déterminés à partir des courbes d'étalonnage du colorant (1) à λ_1 et λ_2 et celle du colorant (2) à λ_2 .

IV.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

a) Définition

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (en anglais FTIR Spectroscopy: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau (Dukor et al., 1999).

b) Principe de la spectroscopie IR-TF

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La Figure IV.4 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

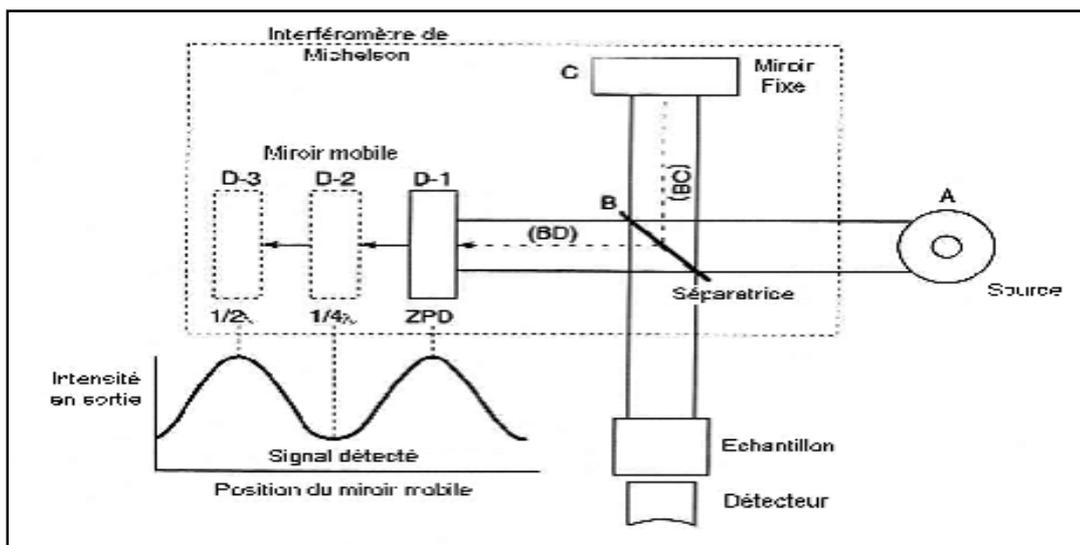


Figure IV.4. Schéma du principe du spectromètre à transformée de Fourier



Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau(Hesse et al., 1997).

IV.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

a) Définition

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. La microscopie électronique à balayage (en anglais SEM : Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons- matière (Passerel, 1987 ; Jonnard, 2011).

b) Principe (Figure IV.5).

Le faisceau d'électrons est focalisé via un jeu de lentilles sur la surface de l'échantillon en un spot très fin. Un jeu de bobines permet de déplacer le faisceau de façon à balayer toute la surface de l'échantillon. Pour faire de l'imagerie électronique, l'échantillon est balayé ligne par ligne selon une matrice rectangulaire. La détection d'électrons permet de reconstituer simultanément des images électroniques différentes. (Maurice et al., 1978 ; Lautrette, 2004).



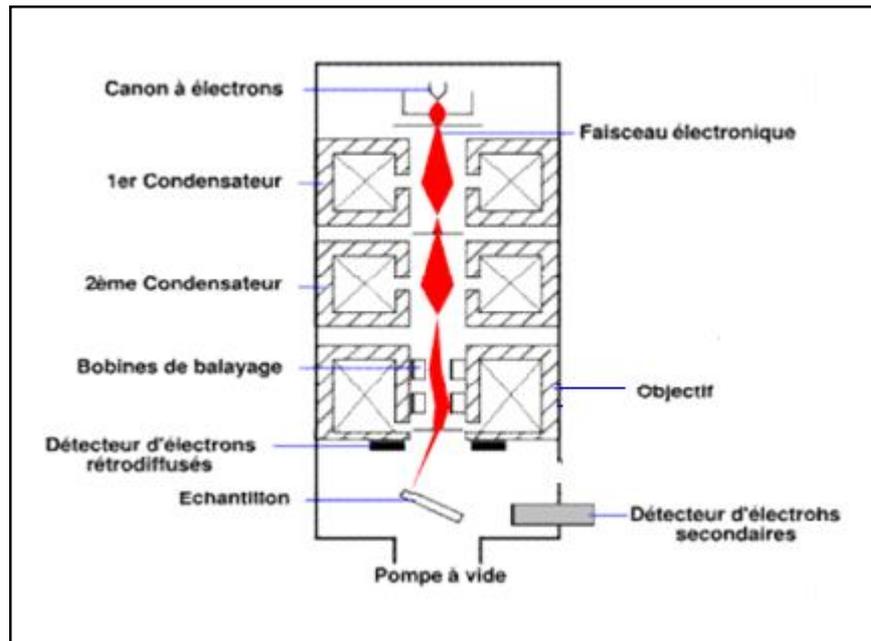


Figure IV.5. Schéma de principe de microscopie électronique à balayage
(D'après Delhaye, 2007)

IV.5. Traitement de biosorption des deux colorants par la biomasse sèche des lentilles d'eau

IV.5.1. Dispositif expérimental

Les essais de biosorption du polluant par la biomasse sèche des lentilles d'eau sont réalisés dans le dispositif expérimental représenté sur la Figure IV.6. Ce dernier est constitué de quatre réacteurs parfaitement agités de capacité 1000 mL (15cm de hauteur et 10cm de diamètre) opérant en discontinu. Dans tous les essais, la vitesse d'agitation est maintenue à une valeur de 200 tr/min (sauf pour les essais relatifs à l'effet de la vitesse d'agitation sur l'abattement des polluants). La température du bain thermostaté est maintenue à la valeur désirée à l'aide d'un thermoplongeur et est vérifiée par un thermomètre bien immergé dans l'eau. Une agitation par bullage permet de maintenir uniforme la température de l'eau dans les réacteurs.

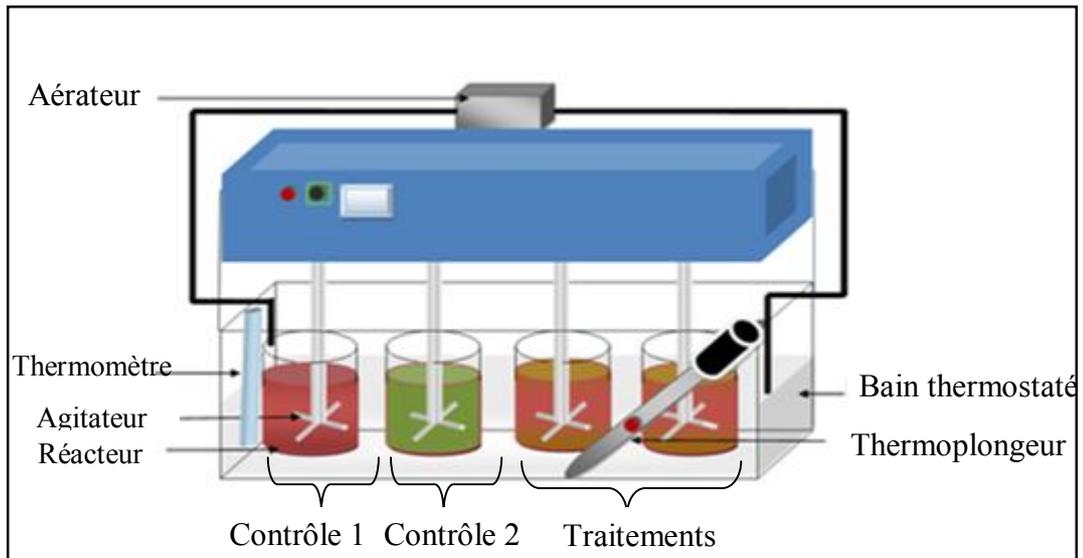


Figure IV.6. Dispositif expérimental pour l'élaboration des essais de biosorption

IV.5.2. Protocole expérimental

Les essais de biosorption sont élaborés dans les quatre réacteurs en verre contenant chacun 1 litre de solution de colorant dans des conditions statiques. Des essais de traitement et de contrôle, effectués sans ajustement de pH de la solution initiale (pH~7,1 est la valeur résultant de la dissolution du colorant dans l'eau), sont mis en œuvre à vitesse d'agitation définie pendant 2h (temps considéré comme suffisant pour atteindre l'équilibre). Deux essais de contrôle sont menés en parallèle :

- Dans le premier (contrôle 1), une quantité de BLG est mise en contact avec de l'eau distillée (sans colorant) afin de pouvoir mesurer l'absorbance des pigments verts libérés par la biomasse végétale.
- Le contrôle 2 (solution de colorant sans biosorbant) est nécessaire pour s'assurer que la sorption est effectuée par le biosorbant et non pas par le réacteur.

Tous les essais expérimentaux sont élaborés en deux répliques et les valeurs reportées dans les résultats représentent les valeurs moyennes. Les essais de biosorption ont pour objectif l'évaluation de l'effet de paramètres opératoires susceptibles d'influer ce phénomène (temps de contact, dose de biosorbant, concentration initiale du colorant, pH, vitesse d'agitation et température).

IV.5.3. Techniques d'échantillonnage

Des prélèvements d'eau du traitement et des essais de contrôle sont effectués à des intervalles de temps définis et réguliers (2 ou 5 min selon l'essai). Ces échantillons d'eau sont dilués

avec l'eau distillée puis centrifugés à 3000 tr/min pendant 10 min avant d'analyser le surnageant. L'analyse consiste en la mesure de l'absorbance des échantillons à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (WPA onde lumineuse II) à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant (Tableau VI.1). La concentration du colorant est alors déduite de la courbe d'étalonnage préalablement établie.

IV.5.4. Exploitation des résultats de mesure

Les résultats des mesures donnant la concentration du colorant sont représentés par des courbes (ou tableaux) et exprimés soit par la quantité de colorant sorbée à l'équilibre (q_e), soit par la quantité de colorant sorbée à un instant quelconque (q_t) en encore par le taux de biosorption (R%). Ces trois paramètres sont calculés par les formules suivantes :

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{M} \text{ (IV.8)}$$

$$q_t = (C_0 - C_t) * \frac{V}{M} \text{ (IV.9)}$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \text{ (IV.10)}$$

C_0 est la concentration initiale du colorant (mg/g),

V est le volume réactionnel (L),

M est la masse du sorbant (mg),

q_e et q_t sont exprimés en mg/g.

IV.6. Références bibliographiques

Delhaye D., 2007. Détermination expérimentale des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par des turboréacteurs d'avion. Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, France, 112 pages.

Dukor R.K., Story G.M., Marcott C., 1999. A method for analysis of clinical tissue samples using FT-IR spectroscopic imaging: Spectroscopy of biological molecules: new directions. Edition Kluwer Academic Publisher.

Hesse M., Mier H., Zeeh B., 1997. Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Edition Masson.



- Jonnard P., **2011**. Préparation des échantillons pour MEB et microanalyses. Edition EDS Sciences.
- Khellaf N., **2010**. Tolérance aux métaux Cd, Cu, Ni et Zn chez les lentilles d'eau- Application à la phytoremédiation de Zn par l'espèce aquatique *Lemnagibba*. Thèse de Doctorat, Université de Annaba, Algérie, 150 pages.
- Laurette S., **2004**. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs d'o-glycosylation et n-glycosylation : application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 138 pages.
- Maurice F., Meny L., Tixier R., **1978**. Microanalyse et microscopie à balayage. Editions de Physique.
- Mesplede J., Randon J., **2004**. Cent manipulations de chimie générale et analytique. Edition Bréal.
- Passerel M., **1987**. Analyse X en dispersion d'énergie ; Microscopie à balayage. Faculté des Sciences et Technologie, Marseille (France).



Chapitre V

**Biosorption des colorants écarlate
solophényl et vert cibacron
présents en système mono-soluté**

V.1.Introduction

Dans le cadre de la dépollution des eaux usées industrielles en général et des industries textiles en particulier, nous avons réalisé au niveau du laboratoire des essais de biosorption des deux colorants textiles, écarlate solophényl (ES) et vert cibacron (VC) par la biomasse de *Lemnagibba* (BLG).

Dans la première partie, quelques caractéristiques physico-chimiques du biosorbant sont été évaluées ; elles concernent donc la caractérisation physique, chimique et texturale.

La connaissance de la cinétique de biosorption présente un intérêt pratique et considérable dans la mise en œuvre de l'opération de biosorption. Dans ce contexte, nous avons été amenées à évaluer l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de sorption des deux colorants en mettant le point sur :

- Le temps de contact du biosorbant avec la solution contaminée;
- La dose du biosorbant (BLG);
- La concentration initiale des colorants;
- Le pH initial de la solution;
- La température du milieu;
- La vitesse d'agitation de la solution.

Les résultats expérimentaux des cinétiques de biosorption des colorants ES et VC par la BLG sont modélisés par quatre modèles cinétiques à savoir le modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre, modèle d'Elovich et modèle de la diffusion intraparticulaire. Les équilibres des isothermes de biosorption de ces colorants par la biomasse végétale sont modélisés par des isothermes d'adsorption ; les cinq équations suivantes ont été sélectionnées pour modéliser les résultats expérimentaux ; il s'agit des modèles de Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R).

L'exposé des résultats de cette partie est accompagné d'interprétations et discussions qui, par moment envoient à des comparaisons avec des travaux précédents ayant traité des biosorbants issus d'autres espèces végétales (aquatiques et terrestres).



V.2. Caractérisation de la biomasse de *L. gibba*

V.2.1. Caractérisation physique

a) Masse volumique apparente

La détermination de la masse volumique apparente du biosorbant utilisé pour la rétention des polluants textiles est réalisée par pesée d'un volume de 100 mL de biomasse bien tassée dans une éprouvette graduée (Ghodbane, 2007). La reproductibilité de la mesure est relativement satisfaisante et l'erreur est de l'ordre de 3% (sur trois mesures). La valeur obtenue pour la masse volumique apparente est de **0,128 g/cm³**. S'agissant de plantes aquatiques flottantes, la densité de la biomasse des lentilles d'eau est très faible relativement à celle d'autres plantes aquatiques non flottantes (Wang, 2010).

b) Surface spécifique

Le bleu de méthylène (BM) a été employé pour déterminer la surface spécifique des sorbants pendant plusieurs décennies. Sa formule chimique est C₁₆H₁₈ClN₃S et son poids moléculaire est de 319,85 g/mol (Sassi et al., 2011). La molécule de ce colorant peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions 17,0 Å x 7,6 Å x 3,25 Å (Santamarina et al., 2002; Yukselen et al., 2006). La surface projetée de la molécule, c'est-à-dire lorsque la molécule de BM se trouve à plat sur sa plus grande face est de 130 Å² (Kalousek et al., 1955; Los et al., 1956; Hang et al., 1970; Chen et al., 1999 ; Santamarina et al., 2002).

❖ Principe de l'essai

Une solution mère de BM de concentration 1000 mg/L est préparée en mélangeant la quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. La solution mère est convenablement diluée avec de l'eau distillée à la concentration initiale désirée pour étudier l'adsorption du colorant bleu sur la biomasse de *Lemna*. Les essais sont réalisés avec 10 mg de BLG introduits dans 100 mL de solution de BM avec différentes concentrations initiales comprises dans la gamme 0-100 mg/L. Le pH des suspensions est ajusté à 6,0 ± 0,1 en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol/L. L'équilibre d'adsorption du BM sur le biomatériau est atteint après 24 h d'agitation à 20°C et à 200 tr/mn. Après filtration et centrifugation, les concentrations à l'équilibre de BM sont déterminées par spectrophotométrie UV-vis à la longueur d'onde de 665 nm correspondant au pic d'absorption maximum du BM. La quantité à l'équilibre de BM sorbée sur la BLG (q_e en



mg/g) est alors calculée afin de simuler des isothermes d'adsorption de BM par le modèle de Langmuir (Figure V.1). La quantité maximale de BM adsorbée permet d'estimer l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (S_{BM}) à partir de l'équation suivante:

$$S_{BM} = (q_{max} \times A_m \times 6,02 \times 10^{23}) \times \frac{1}{M_{BM}} \quad (V.1) \text{ OÙ } A_m \text{ est la surface moléculaire du}$$

BM (130 \AA^2),

M_{BM} est la masse molaire de BM ($319,85 \text{ g/mol}$).

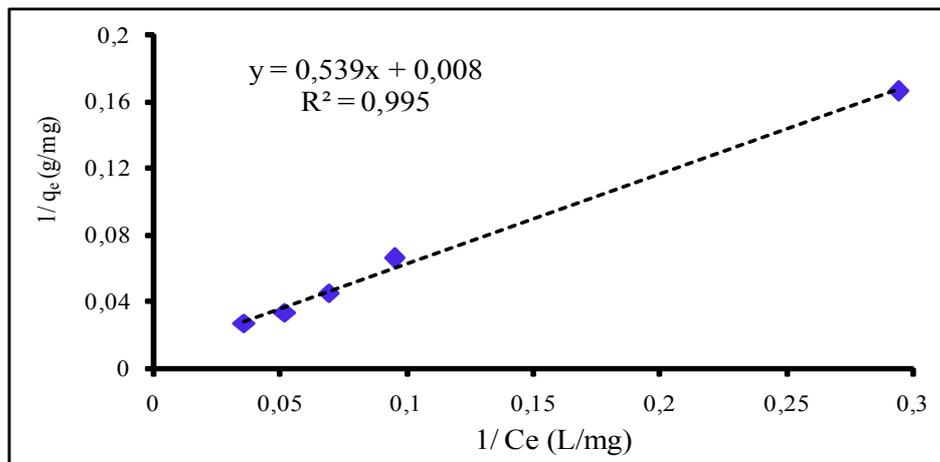


Figure V.1. Isotherme de Langmuir d'adsorption de BM sur la BLG

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau V.1. La biomasse de *L. gibba* admet donc une surface spécifique de $305,08 \text{ m}^2/\text{g}$ légèrement plus petite que celle d'une autre espèce de plantes aquatiques (*Azolla filiculoides*) qui est de $422,8 \text{ m}^2/\text{g}$ rapportée dans l'étude de Tan et al. (2010). Les mêmes auteurs ont comparé leur biosorbant à un autre à base d'algue marine dont l'aire spécifique était de $229 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tableau V.1. Isotherme de sorption de Langmuir pour le bleu de méthylène- Détermination de l'aire spécifique.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	q_{max} (mg/g)	S_{BM} (m^2/g)
20	3,40	6,02	125	305,08
40	10,52	15,15		
60	14,49	22,22		
80	19,23	30,30		
100	27,77	37,03		



V.2.2. Caractérisation chimique

a) Dosage de Boehm

Le dosage de Boehm (Khelifi et al., 2009 ; Astier, 2010) est utilisé pour déterminer la concentration des groupes oxygénés de surface de la biomasse sèche de *lemna gibba*. Les expériences ont été réalisées de la manière suivantes: pour chaque échantillon, une masse de 0,5 g de BLG est mise en contact avec 25 mL de solutions de concentration 0,1 N de HCl, NaOH, NaHCO₃ et Na₂CO₃ contenues dans des flacons et maintenues en agitation constante dans un bain thermostaté à 20±1°C pendant 48h. Après filtration, les solutions sont dosées par HCl ou NaOH de concentration 0,05N. Le nombre de sites des diverses fonctions acides est calculé en considérant que NaHCO₃ neutralise les groupes carboxyliques, Na₂CO₃ neutralise les groupes carboxyliques et les groupes lactones, et NaOH neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques. Le nombre de sites basiques est calculé à partir de la quantité de HCl qui a réagit avec laBLG. Les résultats obtenus sont illustrés dans le [Tableau V.2.](#)

Tableau V.2. Teneurs en fonctions superficielles de la biomasse sèche des lentilles d'eau

Fonctions	Fonctions acides			Fonctions basiques
	Lactones	Carboxyliques	phénoliques	
Concentration (meq/g)	0,100	0,085	0,000	0,088
Total (meq/g)	0,185			0,088

Le titrage de Boehm de la BLG montre moins de groupes basiques que de groupes acides confirmant le caractère acide de la biomasse des lentilles d'eau. Ce dosage révèle donc que les fonctions prédominantes à la surface du biosorbant est de type acide.

b) Détermination du point de charge nulle (PCN)

La charge de surface d'un matériau sorbant donné, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (PCN) (en anglais, point of zero charge) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle; il caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au PCN, la charge de



surface du matériau est globalement positive et à pH supérieur au PCN, elle est négative. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de sorption.

Le PCN de la BLG est déterminé par la méthode électrochimique citée par Kumar et al. (2011). Pour cela, nous avons placé 50 mL de solution de NaCl 0,01M dans des béchers fermés et nous avons ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 1 et 13) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1M. Nous avons ajouté ensuite, dans chaque bécher, 0,15 g d'échantillon de BLG à caractériser. Les mélanges ainsi obtenus, sont maintenus sous agitation modérée et à température ambiante pendant 48 h, temps après lequel le pH final est mesuré. Le PCN est le point où la courbe $pH_{final} = f(pH_{initial})$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$. La Figure V.2 montre que le PCN de la BLG est égal à 4,6.

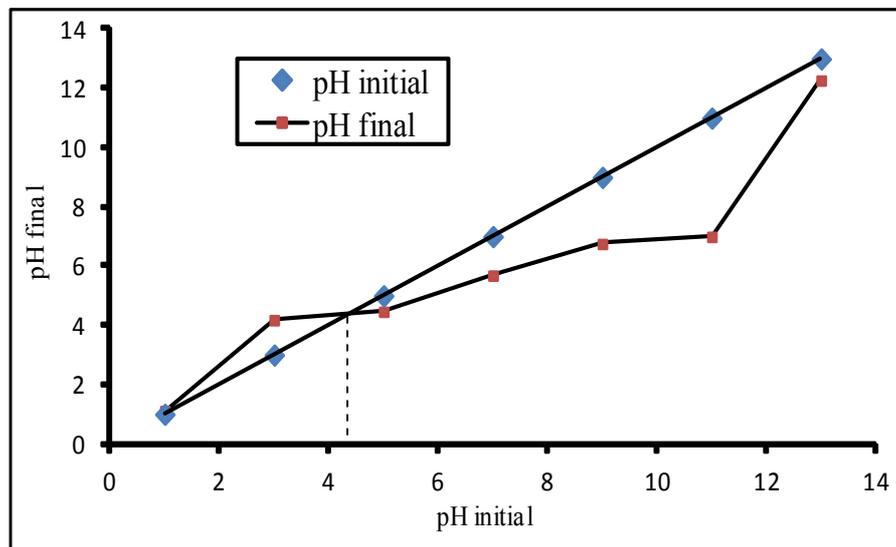


Figure V.2. Variation du pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ pour la détermination du point de charge nulle de la BLG

c) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface de la biomasse sèche de *Lemna*, sa structure a été analysée par spectrophotométrie infrarouge. L'analyse de la BLG par spectroscopie IR-TF a été réalisée au sein du Laboratoire des Méthodes d'Analyse Physico-chimiques de l'Université Mohamed Seddik Benyahia, Jijel (Algérie). Méthode non destructive, la spectroscopie IR-TF est basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon à analyser des radiations électromagnétiques.



❖ Protocole

L'échantillon de BLG réduit en poudre est incorporé dans un support (KBr) qui n'absorbe pas dans l'infrarouge. Un mélange homogène d'environ 1% (BLG/KBr) est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une forte pression dans une presse hydraulique. L'échantillon à analyser est extrait du moule sous la forme d'une pastille puis exposé à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'IR moyen (4000-400 cm^{-1}). Le spectre IR-TF obtenu pour la BLG est présenté sur la [Figure V.3](#).

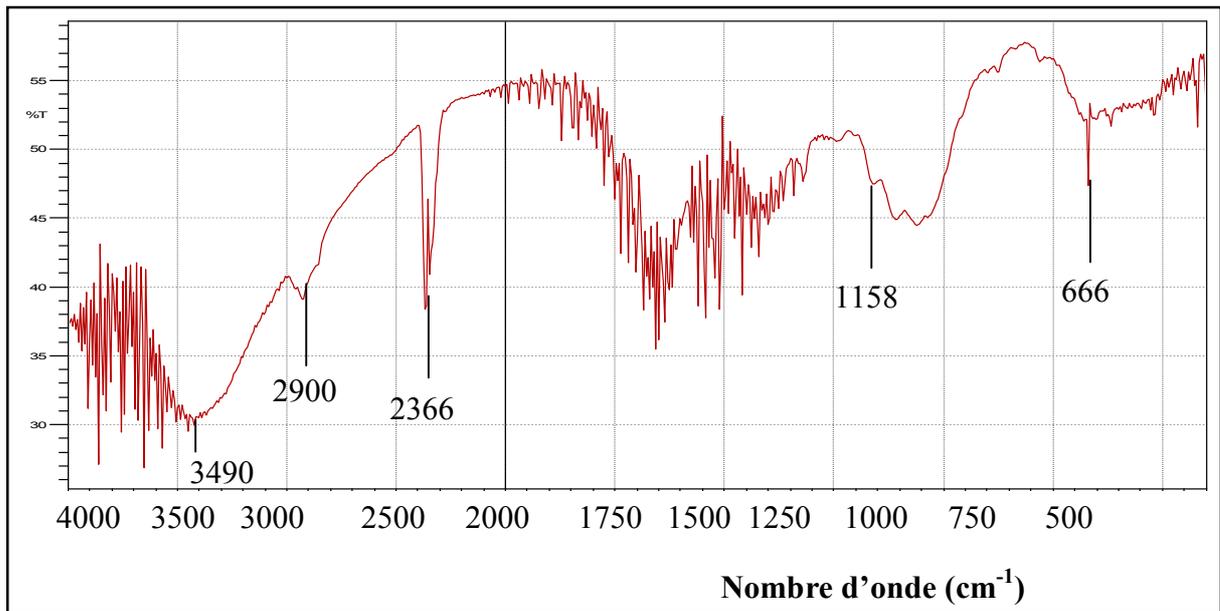


Figure V.3. Spectre IR-TF de la biomasse sèche de Lemnagibba

Tableau V.3. Fréquences de vibrations et groupements fonctionnels correspondants pour la biomasse sèche de *L. gibba*

Fréquence de vibration (cm^{-1})	Groupements fonctionnels	Référence
3490	O-H et N-H	Daneshvar et al., 2012
2900	C-H (alcane)	Kumar et al., 2011 ; Hameed et al., 2008
2366	O-H (Acide carboxylique)	Tan et al., 2010
1158	O-C (Acide carboxylique)	Tan et al., 2010
666	O-H (Alcool)	Li et al., 2011

L'ensemble des fréquences de vibrations et leurs groupements fonctionnels correspondants, qui ont de l'intérêt pour ce type de matériau, sont rassemblés dans le [Tableau V.3](#).



V.2.3. Caractérisation texturale

La morphologie de la surface de BLG a été observée en utilisant un Microscope électronique à balayage *FEI modèle Quanta 600* (5.0 KV). Après séchage, les échantillons ont été recouverte d'une fine couche d'or (10 nm) à l'aide une coucheuse de pulvérisation (SCD 0050 - Baltec, Liechtenstein). L'échantillon métallisé placé dans un plot est bombardé par un flux d'électrons qui restituent les détails de la structure des pores à divers grossissements allant jusqu'à 50 000 fois.

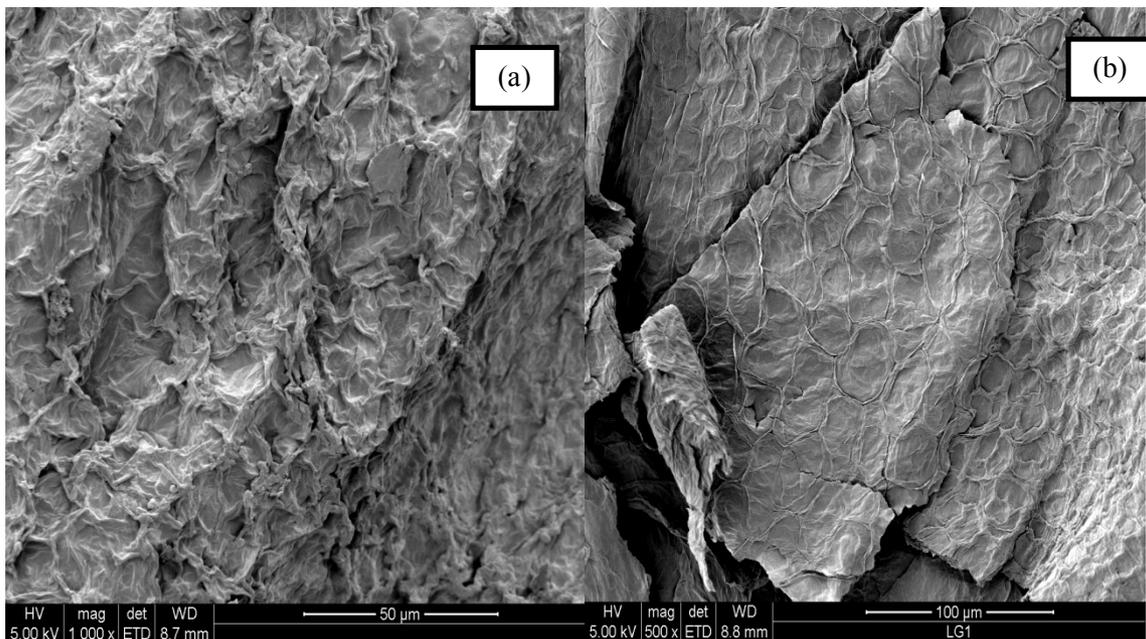


Figure V.4. Image MEB de la BLG (a) à pH=7(X1000), (b) à pH=1(X500).

Les images MEB de la BLG obtenus (Figure V.4) montrent les différents états de porosité. La surface de la biomasse admet des pores de formes et de diamètres variés constituées essentiellement de micropores et de mésopores, ce qui est confirmé plus loin par le type d'isotherme obtenu (type I) (Belkbir, 2006). L'association de ces images permet de mettre en évidence que la structure de la biomasse de *Lemna* offre une importante surface poreuse pour la sorption des composés chimiques présents dans une phase aqueuse. Ces mêmes figures montrent que la taille des pores de la BLG à pH=1 est plus grandes (~100 μm) que celle observé à pH=7, donc une structure très irrégulière et plus poreuse notamment à pH=1.

V.3. Dosage des colorants

Nous nous sommes intéressés à éliminer deux colorants, l'écarlate solophényl (ES) et le vert cibacron (VC). Ces derniers sont des colorants azoïques destinés à la teinture des textiles ; ils appartiennent à la catégorie des colorants solubles dans l'eau. Afin de pouvoir étudier et quantifier la cinétique de biosorption des deux colorants sur la biomasse sèche de *Lemna*, la première étape consiste à déterminer les propriétés spectrophotométriques d'absorption UV-vis de ces deux colorants c'est-à-dire :

- la longueur d'onde d'absorption maximale, λ_{\max} par un balayage spectral entre 300 et 800 nm d'une solution de colorant à 15 mg/L,
- la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant.

Le balayage spectral est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis de type WPA light wave II ; il montre que, pour l'écarlate solophényl (Figure V.5) et le vert cibacron (Figure V.6), les longueurs d'onde d'absorption maximales sont respectivement égales à 494 et 615 nm. Les solutions des colorants sont préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée de pH 6,50 et de conductivité égale 0,50 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Les courbes d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en colorant rouge et vert sont obtenues en utilisant des solutions de concentrations comprises entre 0 et 15 mg/L (Figures V.5 et V.6). Les données expérimentales indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec des coefficients de détermination supérieurs à 99,8%.

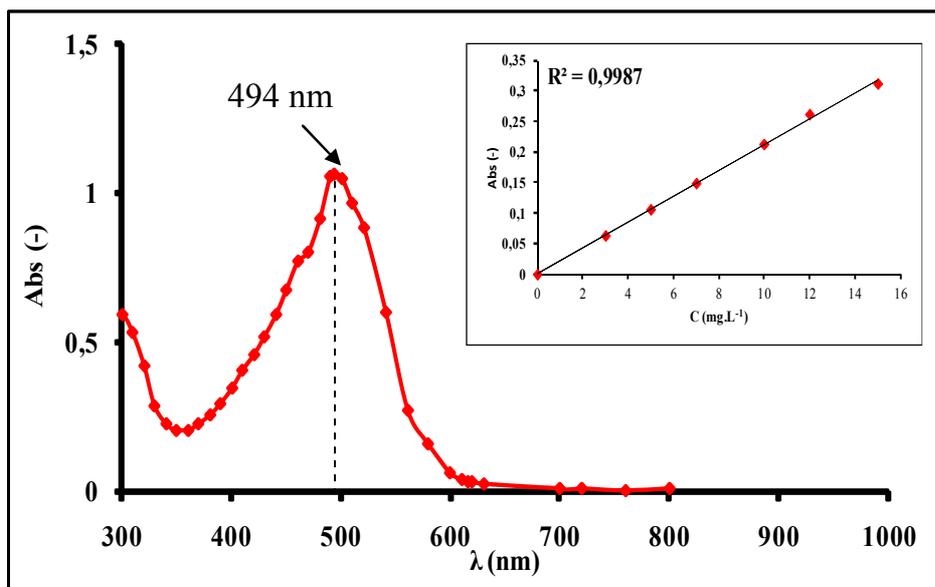


Figure V.5. Balayage spectral et courbe d'étalonnage pour l'écarlate solophényl.



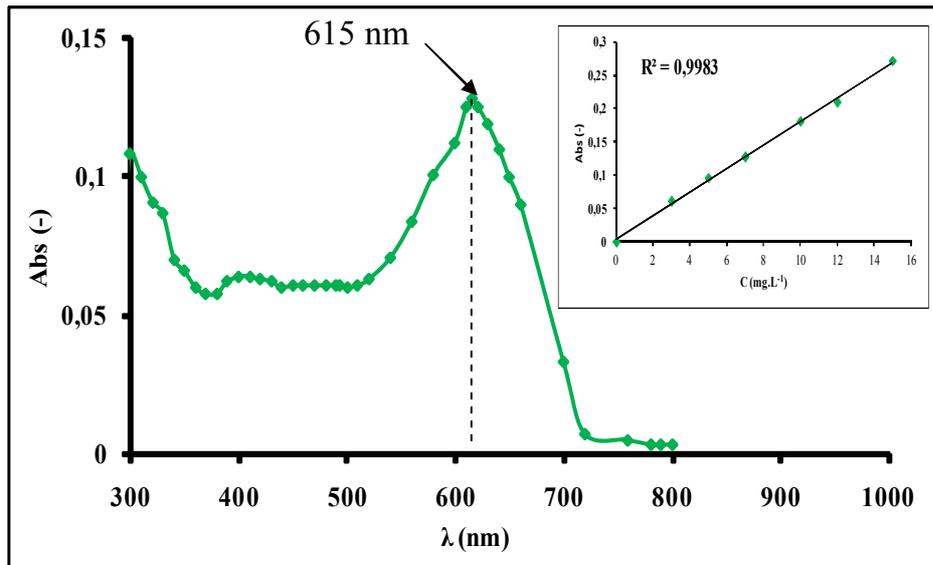


Figure V.6. Balayage spectral et courbe d'étalonnage pour le vert cibacron.

V.4. Effet des paramètres opératoires sur la biosorption des colorants

V.4.1. Essais préliminaires

Au cours des essais préliminaires de biosorption, nous avons remarqué que la biomasse des lentilles d'eau libérait des pigments verts dans l'eau; nous avons donc été amenées à déterminer l'absorbance de ces pigments pour différentes doses de biomasse utilisées dans la présente étude. La Figure V.7 représente l'absorbance des pigments verts pour différentes doses de BLG à $\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$.

Cette absorbance est retranchée de l'absorbance totale mesurée qui est en fait la somme des absorbances du colorant et des pigments libérés par la biomasse des lentilles d'eau. Cette même figure montre que l'absorbance des pigments libérés par la biomasse, fluctuant autour d'une valeur moyenne (résultats non représentés) est donnée par une bonne corrélation entre l'absorbance des pigments et la dose de la biomasse.

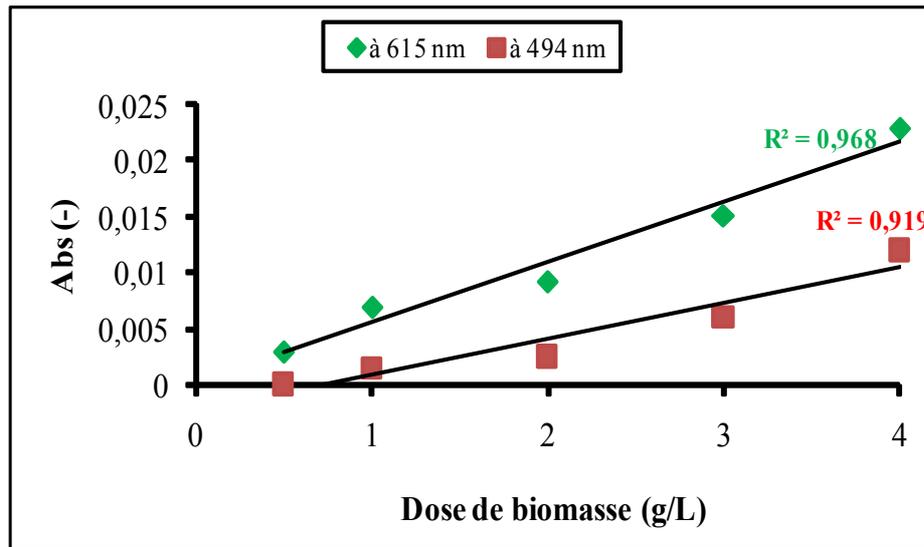


Figure V.7. Absorbance des pigments libérés par laBLG pour différentes doses

($V_{solution} = 1L$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$; $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$)

V.4.2. Effet du temps de contact

L'étude de la biosorption des colorants ES et VC par la BLG, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre de sorption correspondant à un état de saturation de la biomasse par le colorant. Dans les deux cas, la procédure expérimentale suivie consiste à mettre en contact, séparément, 50 mg/L des deux composés avec une faible dose de biomasse végétale (0,5 g/L) en mode statique. Les essais de traitement et de contrôle sont élaborés sans ajustement de pH initial à une température de $20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ et une vitesse d'agitation de 200 tr/min. L'analyse par UV-vis permet de déterminer les concentrations résiduelles de chaque colorant, lors des prélèvements effectués à différents intervalles de temps. Les résultats des deux essais élaborés séparément sont reportés sur les Figures V.8 et V.9.



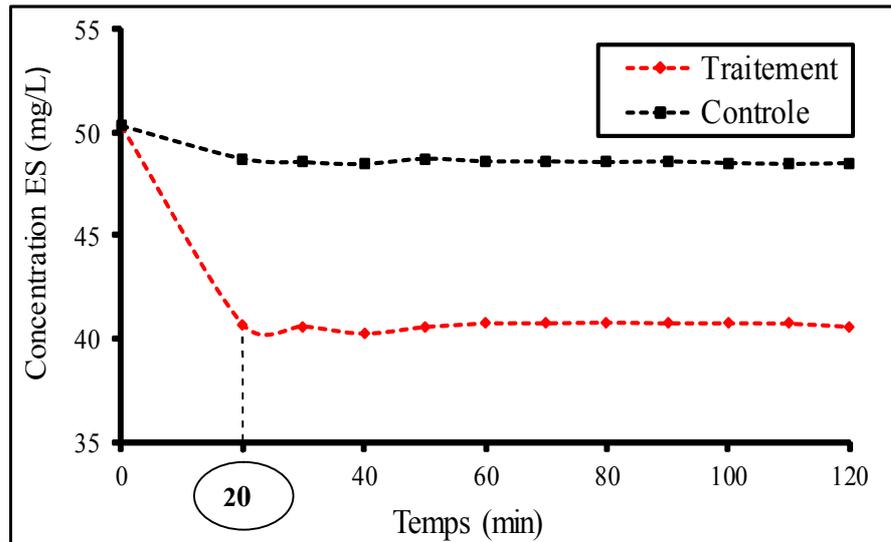


Figure V.8. Effet du temps de contact sur la biosorption de ES par la BLG ($V_{solution} = 1L$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 7,18$; $[ES]_0 = 50 \text{ mg/L}$; $[BLG] = 0,5 \text{ g/L}$).

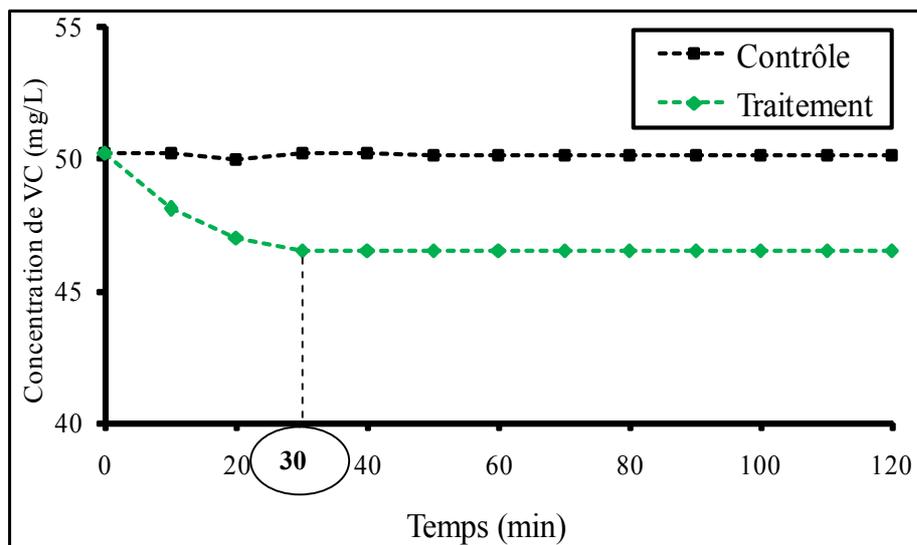


Figure V.9. Effet du temps de contact sur la biosorption de VC par BLG ($V_{solution} = 1L$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 7,18$; $[VC]_0 = 50 \text{ mg/L}$; $[BLG] = 0,5 \text{ g/L}$).

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences révèlent que la biomasse de *L. gibba* est responsable de la diminution de la concentration des polluants organiques du milieu aqueux étant donné que le traitement de contrôle (sans biomasse) ne présente aucune variation significative de la concentration de ES (ou VC) en milieu aqueux. Ces mêmes figures montrent que l'abattement des concentrations des polluants augmente avec le temps ; cet abattement, présente deux phases de cinétique de sorption :



- Une vitesse d'enlèvement rapide due à une sorption rapide par la surface externe du biosorbant. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence des sites de sorption facilement accessibles aux composés organiques présents dans la solution (Prasad et al., 2013) ;
- Un ralentissement de la vitesse de sorption jusqu'au stade d'équilibre, où il n'y a plus de sites de sorption libres ou accessibles aux solutés (Ashjarian et al., 2012), le début de cette phase est appelé temps d'équilibre.

L'équilibre de sorption des colorants rouge et verts s'atténue après un temps d'agitation de 20 min (Figures V.8) et de 30 min (Figures V.9) respectivement. Le temps de 60 mn a été choisi comme temps de traitement pour les essais suivants pour éviter toute obtention d'un pseudo équilibre.

V.4.3. Effet de la dose de biomasse

Afin de déterminer la dose optimale de la biomasse végétale, des quantités de BLG comprises entre 0,5 et 4,0 g/L sont sélectionnées pour examiner leur effet sur la biosorption de l'écarlate solophényl et du vert cibacron présents à 50 mg/L dans l'eau à pH non ajusté. Ces essais sont menés à 20 ± 2 °C et à la vitesse d'agitation de 200 tr/min.

Les résultats donnés sur les Figures V.10 et V.11 montrent que le maximum d'élimination des deux polluants est obtenu pour une dose de 2 g/L de solution ; dans ce cas, la capacité de biosorption de la BLG est de 15,07 mg/g et 3,52 mg/g, respectivement pour le colorant rouge et vert. Au-delà de cette valeur de biomasse (2 g/L), le taux de biosorption est insensible à la masse du biosorbant puisqu'il demeure inchangé. Les rendements sont alors de 60% et 13% respectivement pour le ES et VC. Le rendement faible obtenu avec le vert cibacron pourrait probablement être amélioré par une variation de certains paramètres physicochimiques susceptibles d'influer sur le phénomène de sorption.



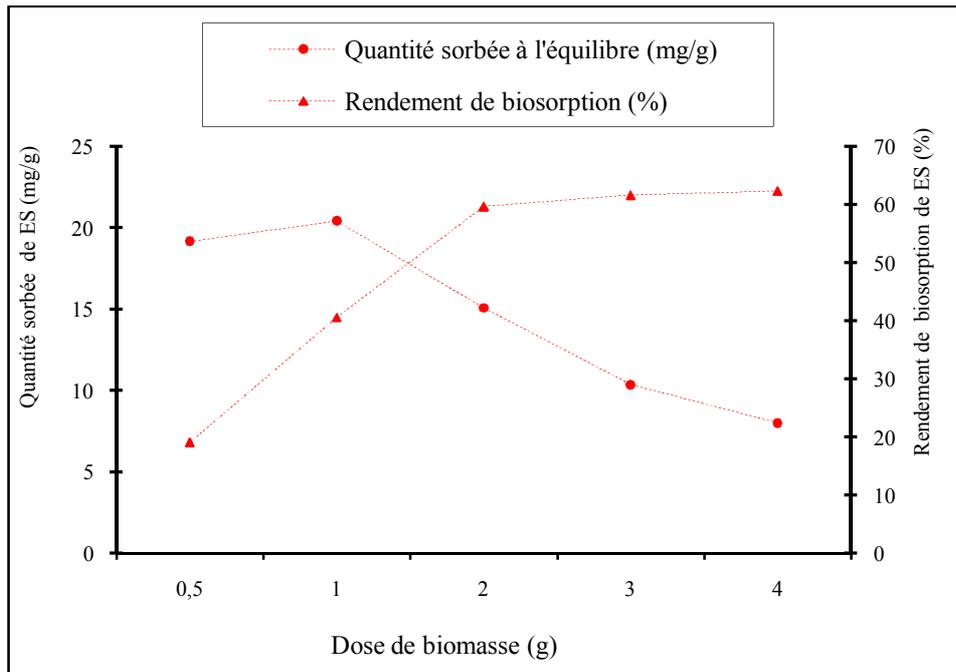


Figure V.10. Effet de la dose de biomasse sur la biosorption de ES par la BLG ($V_{sol} = 1L$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH = 7,18$; $[ES]_0 = 50 \text{ mg/L}$).

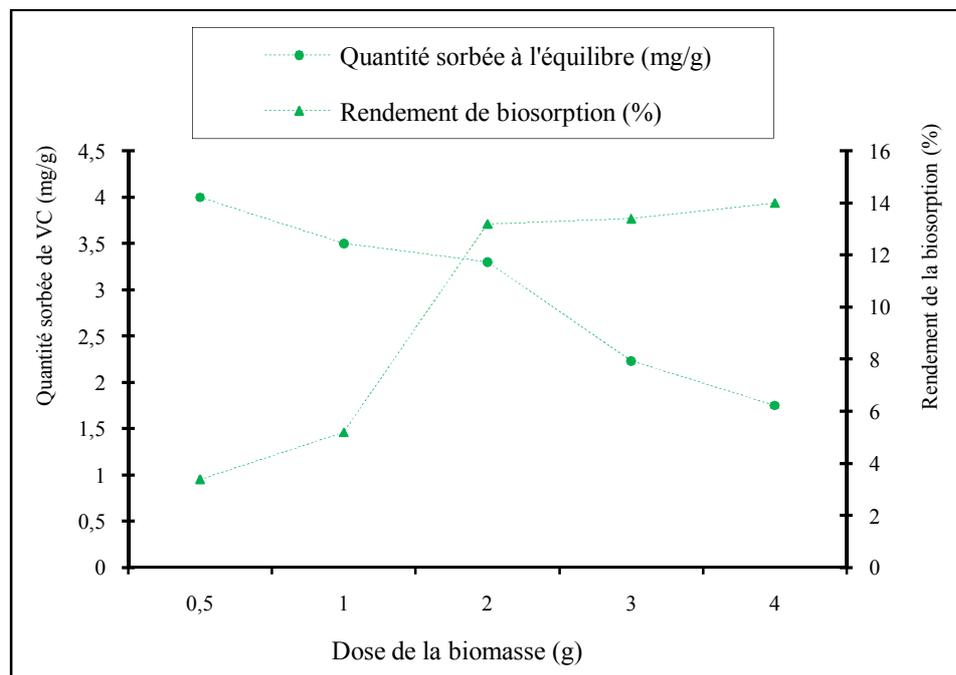


Figure V.11. Effet de la dose de biomasse sur la biosorption du VC par la BLG ($V_{sol} = 1L$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH = 7,18$; $[VC]_0 = 50 \text{ mg/L}$).



L'allure décroissante des courbes donnant la capacité de biosorption de la BLG peut être expliquée par le fait que la diminution de la dose de la suspension de biomasse entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces sorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules dissoutes (Gupta et al., 2010; Modak et al., 1996 ; Barka et al., 2006).

Sur les courbes précédentes, le palier qui apparaît à partir d'une concentration de biomasse égale à 2g/L est expliqué par le fait que le taux de biosorption de ces colorants est insensible à la masse du biosorbant une fois qu'elle dépasse cette valeur optimale. Ceci peut être attribué à l'agglomération des particules de la biomasse au-delà d'une concentration de 2g/L causant une diminution des sites actifs. Van'tHoff et Andreus (Barka et al., 2008) expliquent ce phénomène observé par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse de biosorbant augmente. La dose de 2g/L de biosorbant qui est en fait la dose optimale de biomasse végétale sera utilisée dans les expériences ultérieures.

V.4.4. Effet de la concentration initiale du colorant

L'influence de la charge des colorants rouge et vert sur la capacité de sorption de la biomasse des lentilles d'eau est étudiée pour des valeurs de concentration initiale comprises dans l'intervalle [5-50 mg/L]. Dans les conditions optimales de temps d'exposition (60 min) et de dose de biomasse (2 g/L) déterminées précédemment, les essais de biosorption sont élaborés sans ajustement de pH, à une température de 20 ± 2 °C et une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

Ces expériences montrent une dépendance entre la quantité de colorant sorbée et sa concentration initiale dans la solution contaminée. Dans le cas du colorant rouge (Figure V.12), une augmentation de la quantité de colorant sorbée avec l'augmentation de la concentration initiale est observée. Cette quantité varie de 2 à 15,5 mg/g en faisant varier la teneur du colorant dans la solution de 5 à 50 mg/L. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la force motrice causée par un gradient de concentration élevé pour les grandes concentrations de soluté dans l'eau (Tan et al., 2010).



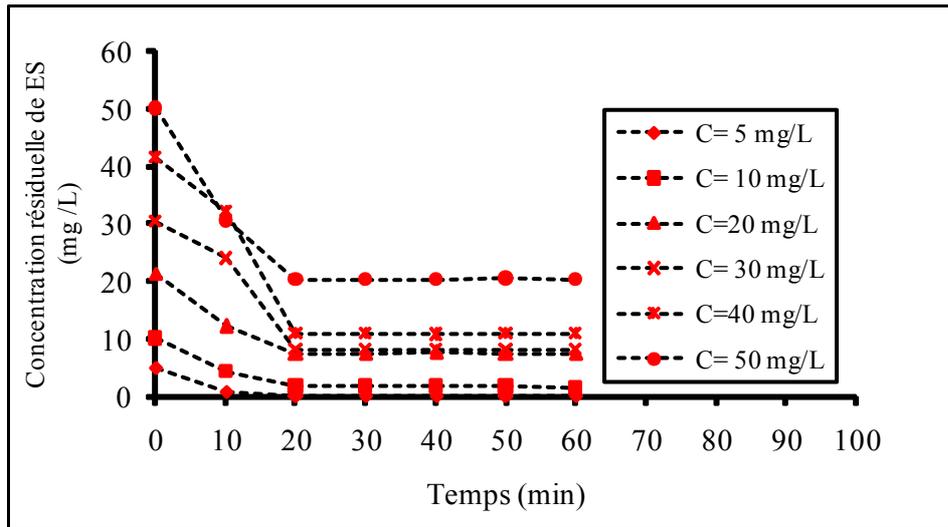


Figure V.12. Effet de la concentration initiale de ES sur sa biosorption par la BLG

($V_{solution} = 1L$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $Dose_{BLG} = 2g/L$).

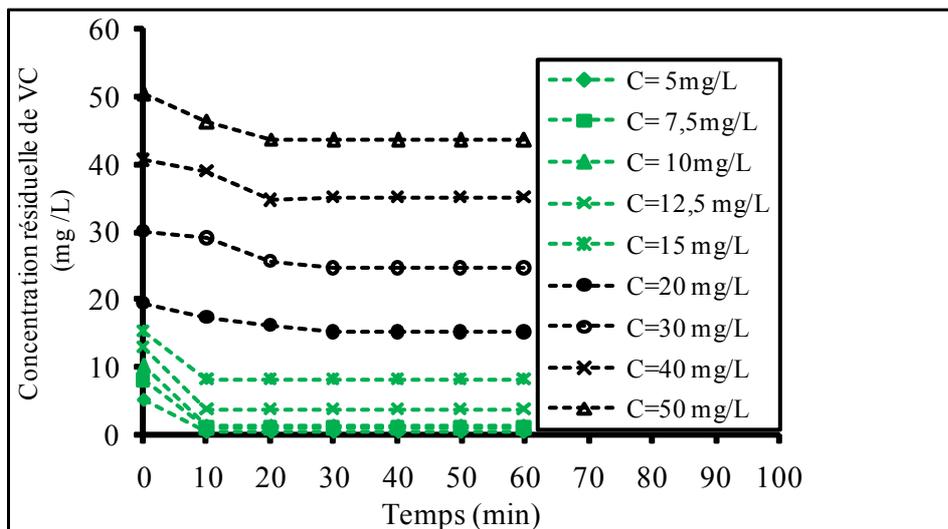


Figure V.13. Effet de la concentration initiale de VC sur sa biosorption par la BLG

($T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH = 7,1 \pm 0,1$ [BLG] = 2 g/L ; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$).

Un phénomène similaire est constaté avec le colorant vert en distinguant deux intervalles de concentrations : un premier intervalle concernant les faibles concentrations (5-15 mg/L) où l'on note une capacité de biosorption variant entre 2,3 et 4,8 mg/g et un second intervalle relatif aux grandes concentrations (Figure V.13). Pour cet intervalle, la quantité de VC sorbée ne dépasse pas 3,4 mg/g ce qui révèle une capacité moindre de la BLG à sorber et à



éliminer le colorant vert quand il est présent en grandes concentrations (> 15 mg/L) dans le milieu aqueux.

Le calcul du rendement de biosorption (Figure V.14) montre bien que plus la solution est chargée en colorant rouge et vert plus le rendement est faible. Ceci est expliqué par le fait qu'à faible concentration, le rapport entre les sites actifs de la surface et les molécules des colorants présents dans la solution est élevé ; ainsi, toutes les molécules peuvent être retenues par la biomasse et éliminées totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement due au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de colorants sorbée par unité de masse de biosorbant, q_t est plus importante, ce qui provoque une saturation de support. En conséquence, une quantité de colorants reste libre dans la solution, donnant un rendement faible (Zhu et al., 2008). Dans le cas particulier des faibles concentrations (5 - 15 mg/L), les taux de biosorption varient de 100 à 76% et de 91 à 47% respectivement pour ES et VC. La BLG est donc plus efficace à l'élimination des colorants présents à faible concentration dans un milieu contaminé.

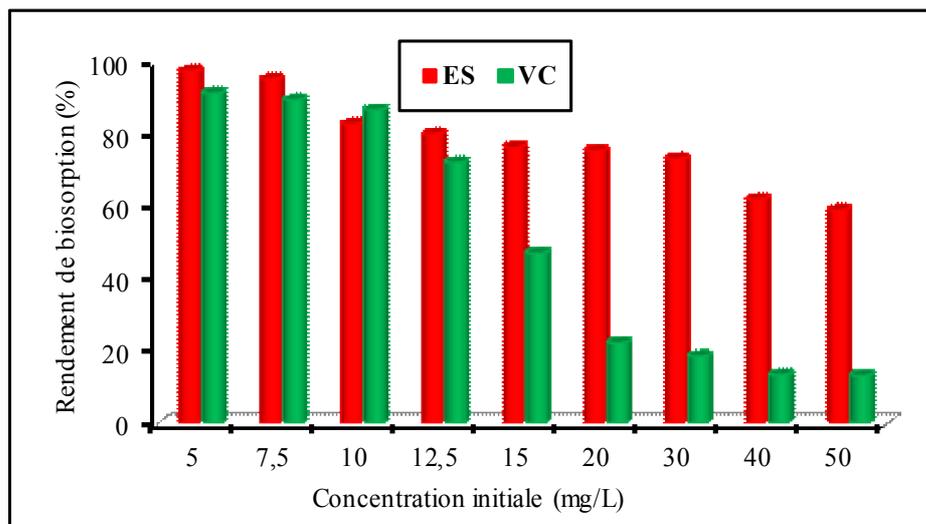


Figure V.14. Rendement de biosorption en fonction de la concentration initiale du colorant ($T = 20 \pm 2$ °C ; $[BLG] = 2$ g/L ; $V_{agitation} = 200$ tr/min, $pH = 7,1 \pm 0,1$).

Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature avec d'autres colorants (Arami et al., 2008 ; Sayilgan et al., 2012 ; Mittal et al., 2012). Il faut toutefois préciser que pour des concentrations initiales ≥ 20 mg/L du colorant vert, des teneurs résiduelles de polluant organique dépassant 10 mg/L persistent dans l'eau ce qui ne répond pas aux normes de rejet d'effluents industriels. Cette question mérite d'être traitée ultérieurement pour aboutir à une solution adéquate.



V.4.5. Effet du pH initial de la solution

La forme ionique de colorant ainsi que la charge de la surface de la biomasse sèche des lentilles d'eau jouent un grand rôle dans le phénomène de sorption. Ces deux états sont liés directement à la valeur du pH. Il est donc nécessaire d'examiner l'influence du pH initial de la solution sur la sorption (Tan et al., 2010).

L'influence du pH sur les cinétiques de décoloration du colorant écarlate solophényl (Figure V.16) et vert cibacron (Figure V.17) est étudiée pour une solution de concentration initiale de 15 mg/L, pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 13. L'ajustement du pH initial des solutions de colorants à la valeur désirée est effectué par ajout de HCl (1 M) ou NaOH (1M). Avant d'étudier l'influence du pH sur le phénomène de sorption, il nous a paru nécessaire d'examiner la relation pH- λ_{\max} par soucis d'observer un changement dans les longueurs d'ondes d'absorption maximale des deux colorants (Tableau V.4). A l'issue de ces résultats, nous avons remarqué que la variation des valeurs de pH de 1 à 13 n'influe pas significativement sur la longueur d'onde d'absorption maximale des deux composés. Ainsi, les valeurs de 494 et 615 nm (respectivement pour les colorants rouge et vert) sont retenues dans la suite du travail.

Tableau V.4. Influence du pH sur la longueur d'onde d'absorption maximale des deux colorants

pH(-)	λ_{\max} (VC)	λ_{\max} (ES)
1	617	492
3	617	492
5	616	493
7	615	494
9	615	494
11	614	495
13	615	495

Les valeurs de l'absorbance des pigments libérés par la biomasse des plantes à différents pH sont également prises en considération et déterminées (Figure V.15). Les coefficients de détermination tenant compte de la corrélation Absorbance-pH sont supérieurs à 92%.



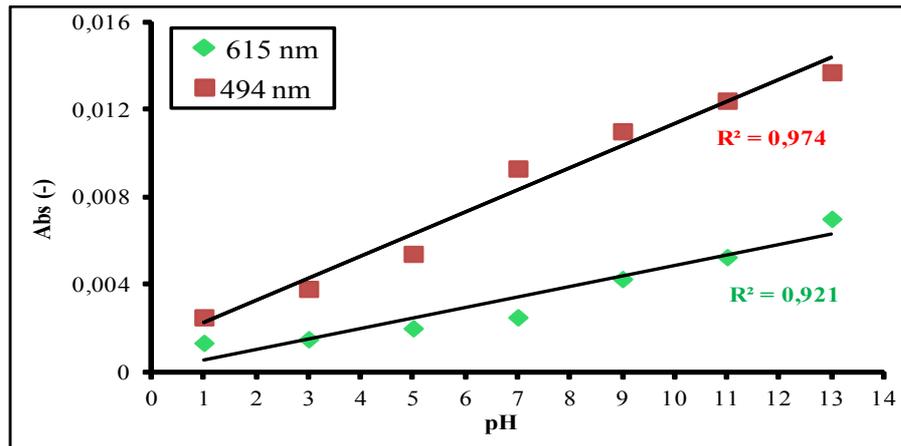


Figure V.15. Absorbance des pigments libérés par la BLG pour différentes valeurs de pH ($V_{solution} = 1L; V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}; T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}; [BLG] = 2 \text{ g/L}$)

L'effet du pH initial de la solution sur la sorption de ES et VC par notre biosorbant est étudié dans des conditions identiques. Les données présentées, indiquent que l'évolution de la capacité de sorption des deux colorants avec le pH présente trois domaines différents :

- à $\text{pH} < 3$, une grande quantité de colorant sorbée ;
- à $\text{pH} \in [3-5]$, une faible quantité de colorant sorbée ($< 1,5 \text{ mg/g}$) ;
- à $\text{pH} > 5$, une augmentation de la quantité sorbée par rapport au deuxième domaine.

L'effet du pH sur l'opération de biosorption peut, en partie, être expliqué sur la base du point de charge nulle (PCN). Ce dernier étant égal à 4,6, pour des valeurs de pH supérieures au PCN, la surface des particules de la BLG est chargée négativement ; elle est positive pour des valeurs de pH inférieures au PCN (Pengthamkeerati et al., 2008). Ceci pourrait expliquer l'évolution de la capacité sorbée du colorant rouge (Figure V.16). Ainsi, à pH inférieur à 3 (loin du PCN), les forces d'interactions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface du sorbant et le colorant anionique (ES). À mesure que le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente contrairement à celui des sites chargés positivement qui diminue. La charge négative des sites de sorbant ne favorise pas la sorption du colorant anionique à cause de la répulsion électrostatique.



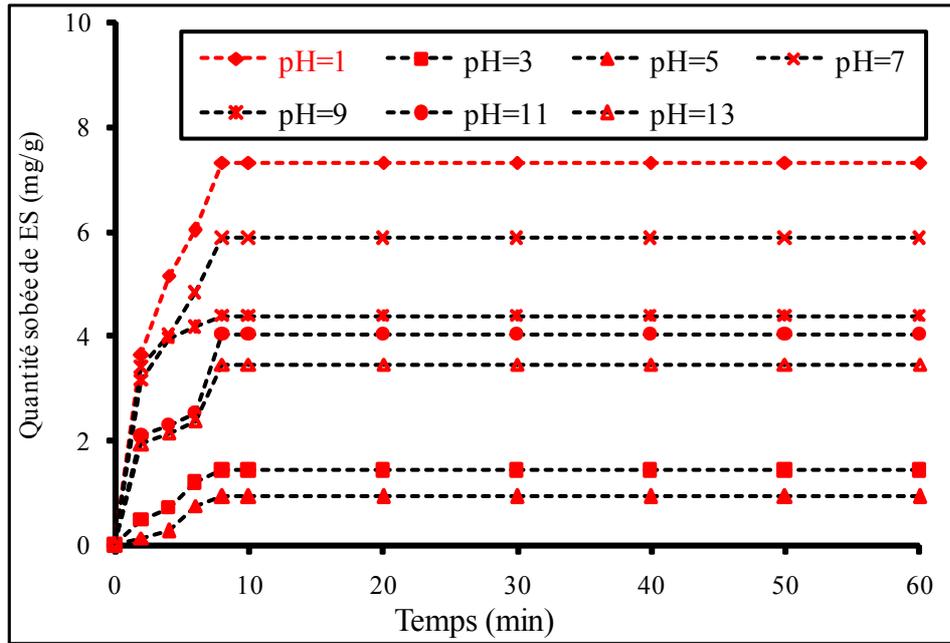


Figure V.16. Effet du pH initial sur la biosorption de ES par la BLG

($T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$; $[BLG] = 2 \text{ g/L}$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$).

Les résultats de l'évolution de la quantité sorbée du colorant réactif (VC) peuvent également être interprétés en fonction de la charge de surface de la biomasse de *Lemna* et l'état d'ionisation du colorant (valeurs des pKa) en fonction du pH. A $\text{pH} < 3$ la quantité de colorant sorbée est maximale (Figure V.17). Une charge positive est développée sur la surface de la biomasse sèche de *Lemna gibba* qui attire les charges négatives des groupements sulfonates du colorant.

Lorsque le pH passe de 3 à 5 (intervalle contenant le PCN), la diminution de la biosorption correspond à une diminution de la charge positive de la surface de la biomasse végétale et donc à une plus faible attraction et liaison du colorant par les groupes sulfonates.

Quant le $\text{pH} > 5$ (en s'écartant du PCN), la charge de surface de la biomasse devient neutre, puis négative, le colorant est supposé être chargé positivement grâce aux fonctions amines secondaires et des groupes imines. A $\text{pH} > 7$, la charge nette positive du colorant est considérablement réduite et devient négative. Elle induit alors une diminution de la biosorption (Hadjalah, 2012).



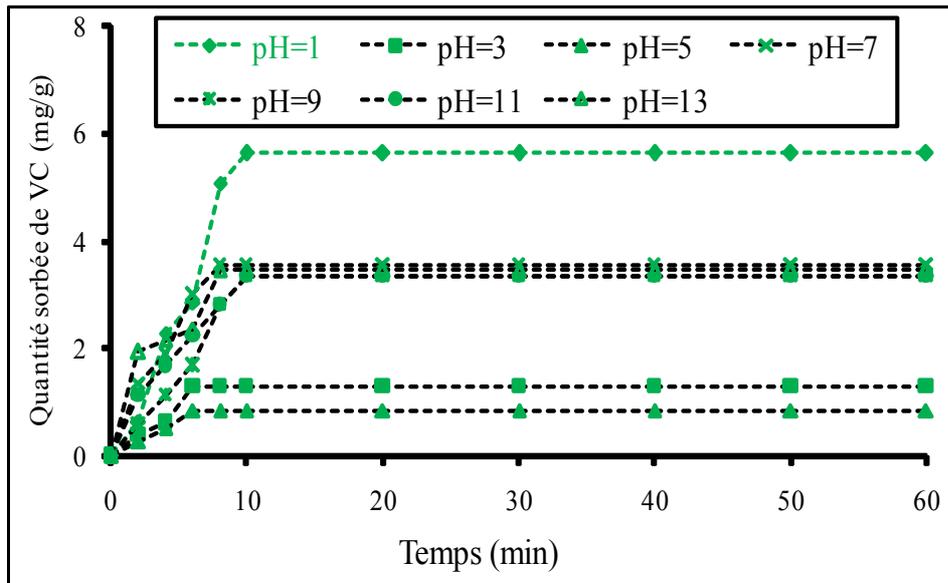


Figure V.17. Effet du pH initial sur la biosorption du VC par la BLG ($T = 20 \pm 2$ °C ; $[BLG] = 2$ g/L ; $V_{agitation} = 200$ tr/min).

Les résultats illustrés sur les Figure V.16 et V.17 sont reproduits en termes de rendement de biosorption (Figure V.18) ; ils montrent clairement les trois intervalles de variation de pH en relation avec le phénomène en question. Enfin, dans la suite de l'étude, le pH des solutions sera réglé à la valeur de 1, considérée comme pH optimal pour la biosorption des colorants ES et VC par la BLG.

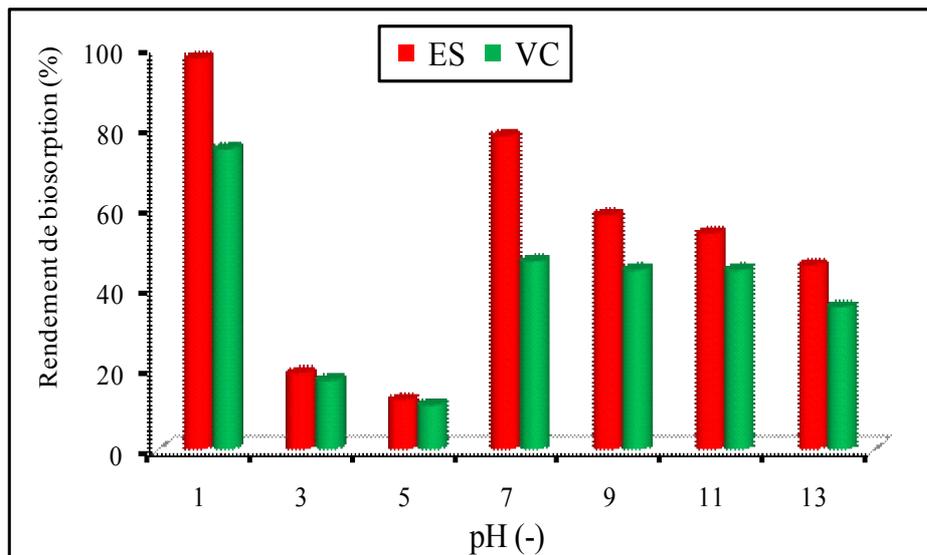


Figure V.18. Rendement de biosorption en fonction du pH initial de la solution ($T = 20 \pm 2$ °C ; $[BLG] = 2$ g/L ; $V_{agitation} = 200$ tr/min).



V.4.6. Effet de la température

L'influence de la température sur la biosorption des deux colorants par la BLG est étudiée pour des concentrations de 15 mg/L de colorants rouge et vert. Ces essais sont élaborés dans des conditions similaires que celles évoquées précédemment sauf que la température est variée de 20 à 50 °C grâce à un système de chauffage assuré par un thermoplongeur.

Comme précédemment, avant l'étude proprement dite, il faut d'abord déterminer l'absorbance des pigments verts libérés par la BLG pour différentes températures. La linéarité observée entre l'absorbance des pigments végétaux et la température ($R^2 > 96\%$), nous permet d'examiner l'effet de la température sur l'opération de biosorption réalisée en batch (Figure V.19).

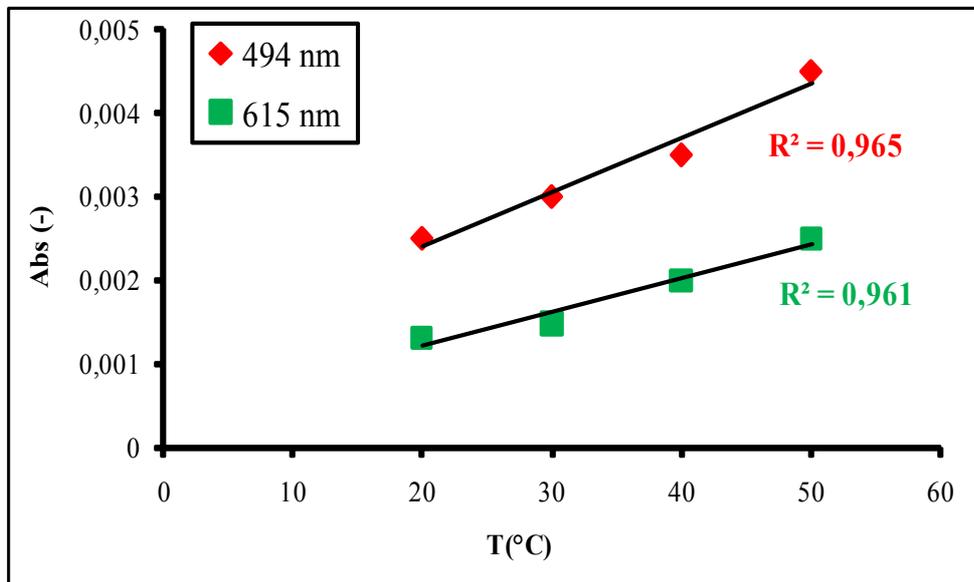


Figure V.19. Absorbance des pigments libérés par la BLG pour différentes températures ($V_{solution} = 1L; V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}; pH=1; [BLG] = 2 \text{ g/L}$).

L'évolution de la quantité sorbée du colorant rouge (Figure V.20) et du colorant vert (Figure V.21) montre que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la quantité sorbée des deux polluants, indiquant ainsi la nature exothermique du processus de biosorption des deux colorants anioniques par la biomasse sèche de *Lemna gibba*. Cette diminution varie de 7,5 à 4,4 mg/g pour le ES et de 5,9 à 2,5 mg/g pour le VC. Ceci suggère une diffusion plus rapide des molécules de colorant vers la surface de la BLG à faible température. Diverses études ont par contre mis en évidence le caractère endothermique de la biosorption de colorants sur des matériaux d'origine biologique (Low et al., 2000 ; Tan et al.,



2010). Dans le cas particulier de cette étude, on peut dire que le procédé de biosorption avec la BLG est avantageux dans la mesure où il ne nécessite pas d'énergie thermique pour sa mise en œuvre.

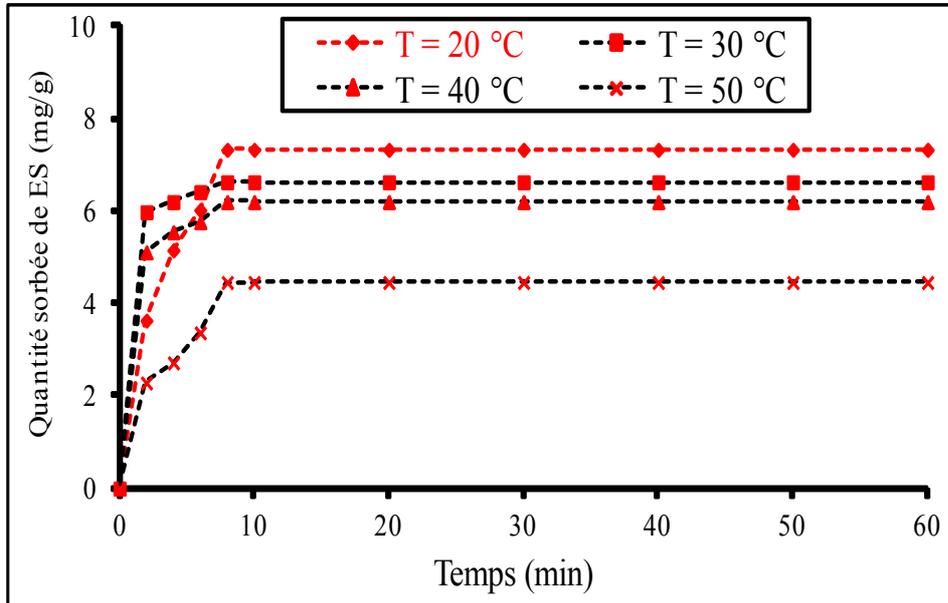


Figure V.20. Effet de la température sur la biosorption de ES par la BLG

($pH=1 \pm 0,3$; $[BLG]= 2 \text{ g/L}$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$).

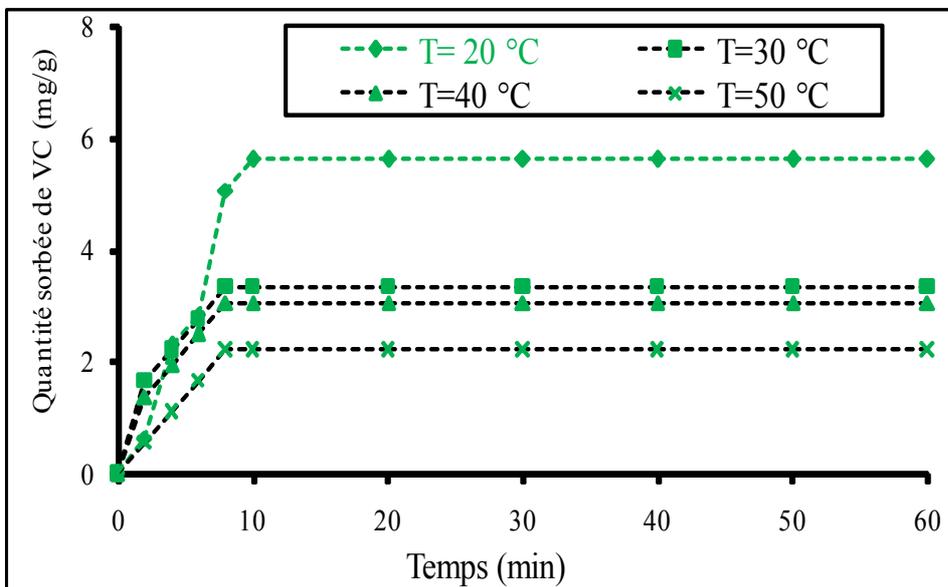


Figure V.21. Effet de la température sur la biosorption de VC par la BLG

($pH=1 \pm 0,3$; $[BLG]= 2 \text{ g/L}$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$).

La diminution de la capacité de sorption de la BLG s'accompagne d'une diminution du rendement de biosorption illustrée sur la Figure V.22. Il est connu que, la diminution de la



capacité de biosorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces sorptives entre les sites actifs de la biomasse végétale et les molécules du colorant. Pour un mécanisme conventionnel du système de physisorption, l'élévation de la température augmente habituellement la vitesse de l'équilibre de sorption, mais baisse la capacité d'adsorption à l'équilibre (Maghri et al., 2012).

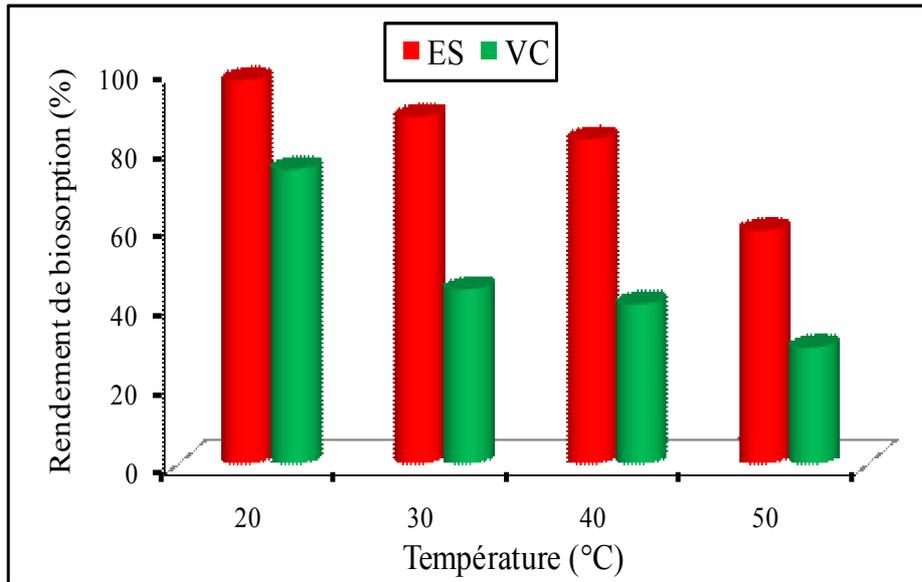


Figure V.22. Rendement de biosorption des colorants en fonction de la température ($pH = 1 \pm 0,3$; $[BLG] = 2 \text{ g/L}$; $V_{agitation} = 200 \text{ tr/min}$).

V.4.7. Effet de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption des colorants ES et VC par la BLG, nous avons varié la vitesse d'agitation de 0 à 300 tr/min, en utilisant une masse de 2 g/L de biosorbant et une concentration initiale de 15 mg/L à 20°C (Il nous a semblé inutile d'opérer à des vitesses plus grandes induisant une grande consommation d'énergie). Un essai de contrôle (sans agitation) est mis en œuvre en parallèle. Préalablement, l'absorbance des pigments verts libérés par la biomasse sèche pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation est déterminée ; les résultats de ces essais donnés sur la Figure V.23 révèlent une bonne corrélation entre l'absorbance des pigments verts libérés par 2g/L de BLG et les valeurs de la vitesse d'agitation sélectionnées dans le présent travail.



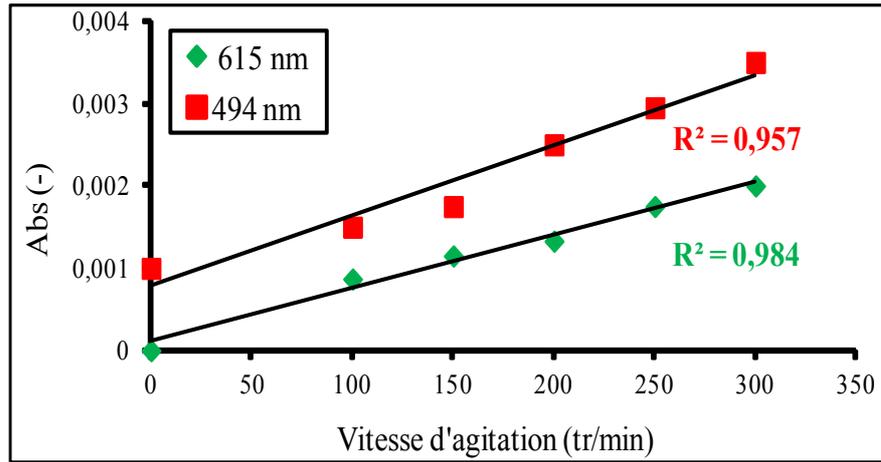


Figure V.23. Absorbance des pigments libérés par la BLG pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation ($V_{solution} = 1L$; $pH=1\pm 0,3$; $T=20\pm 2\text{ }^{\circ}C$; $[BLG]= 2g/L$).

Les données expérimentales illustrées sur les Figure V.24 et V.25, indiquent que l'évolution de la capacité de sorption des deux colorants présente un optimum correspondant au maximum de la capacité de biosorption de la BLG. Cet optimum est relatif à la vitesse de 200 tr/min pour laquelle les capacités de rétention de ES et VC sont respectivement de 7,5 et 6,1 mg/g. Au-dessous de cet optimum, la BLG retient sur sa surface moins de 7,5 et 5,9 mg/g de ES et VC, respectivement. Pour une vitesse d'agitation de 300 tr/min, on note une diminution significative de la biosorption des deux composés organiques correspondant un rendement d'épuration de 22 et 20% de colorant rouge et vert, respectivement.

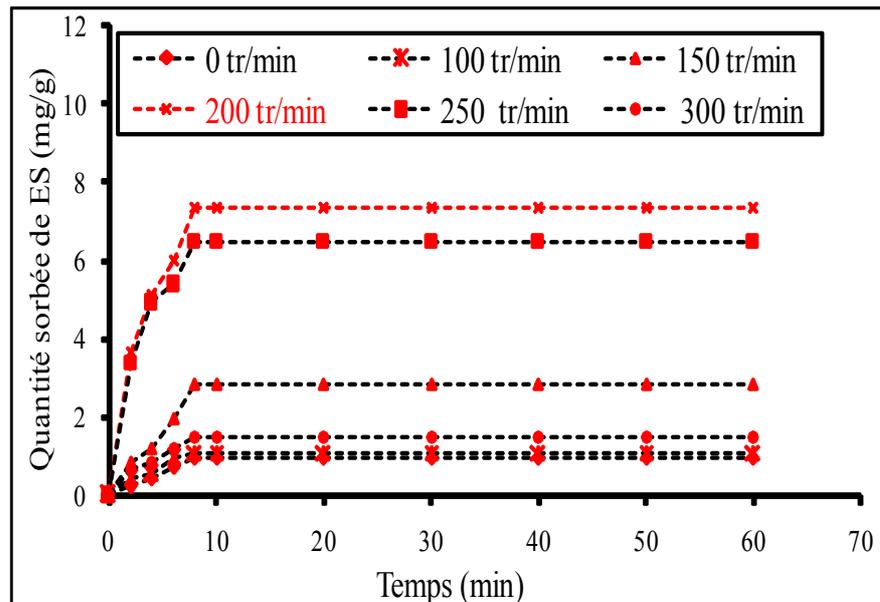


Figure V.24. Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption de ES par BLG ($V_{solution} = 1L$; $T= 20\pm 2\text{ }^{\circ}C$; $pH=1\pm 0,3$; $[LGB]= 2\text{ g/L}$; $C_0 = 15\text{ mg/L}$).



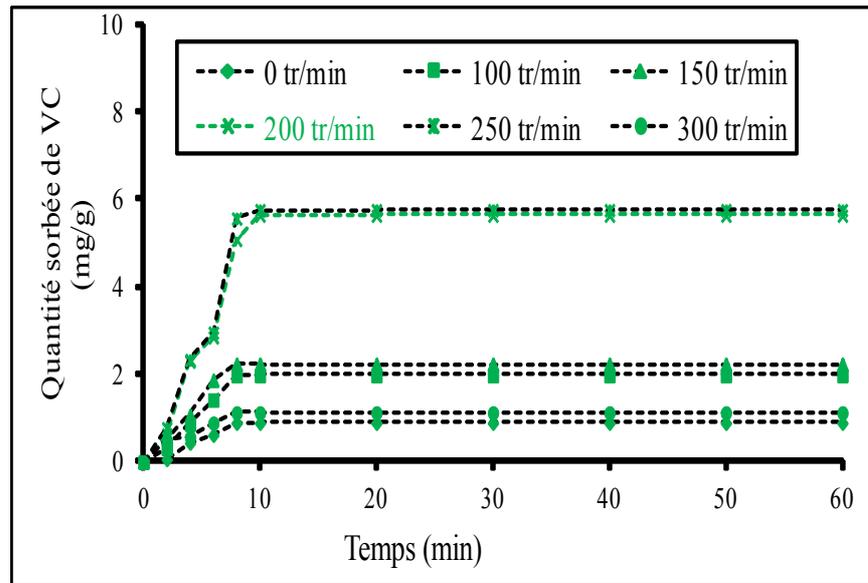


Figure V.25. Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption de VC par la BLG ($V_{solution}=1L$; $T= 20\pm 2\text{ }^{\circ}C$; $pH = 1\pm 0,3$; $[LGB]= 2\text{ g/L}$; $C_0 = 15\text{ mg/L}$).

L'augmentation du rendement de biosorption des deux colorants en présence de la BLG avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à la valeur de 200 tr/min (Figure V.26) peut être expliquée par la diminution de l'épaisseur du film liquide à l'interface solide-liquide, ce qui facilite le passage du soluté de la solution vers le biosorbant. Au-delà de cette valeur, particulièrement pour des vitesses d'agitation égales à 300 tr/min, le rendement de biosorption de ES et VC par la biomasse végétale diminue considérablement ; ceci pourrait être dû au mouvement du flux de matière provoqué par les grandes vitesses et qui favorise le phénomène de désorption (Ghodbane, 2007).

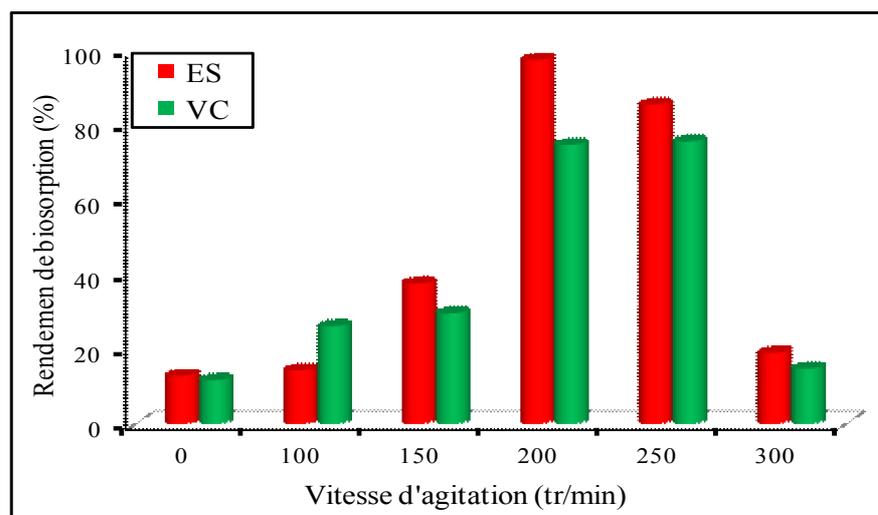


Figure V.26. Rendement de biosorption des deux colorants en fonction de la vitesse d'agitation.



V.5. Description mathématique de la biosorption en système mono-soluté

V.5.1. Modélisation avec les isothermes d'adsorption

L'analyse et la conception d'un procédé de séparation par biosorption nécessite la détermination de données d'équilibre. Ces données permettent une modélisation mathématique à l'aide d'isothermes d'adsorption. Afin de connaître le modèle mathématique le plus approprié à notre étude, cinq modèles d'isothermes d'adsorption sont utilisés et appliqués à nos résultats expérimentaux ; il s'agit des équations de Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin et Dubinin-Radushkevich(D-R) sous leur forme linéaire. Ces équations sont souvent utilisés en tant que relations empiriques entre la concentration d'un soluté adsorbé sur la surface de l'adsorbant et la concentration de ce même soluté dans la solution en équilibre (Tan et al., 2010). L'étude des isothermes est effectuée pour comprendre le phénomène de sorption de ES et VC sur la biomasse sèche des plantes. Ces isothermes sont établies à une température constante de 20°C et sous les conditions opératoires optimisées précédemment.

La représentation graphique des isothermes d'adsorption de l'écarlate solophényl et du vert cibacron par la BLG est illustrée sur la Figure V.27. A partir de cette figure, nous constatons que les isothermes obtenus pour les deux colorants ont la même allure. Ce sont des isothermes de type L, ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant (eau distillée) et les sorbats (ES, VC) pour occuper les sites de sorption (Ghodbane, 2008).

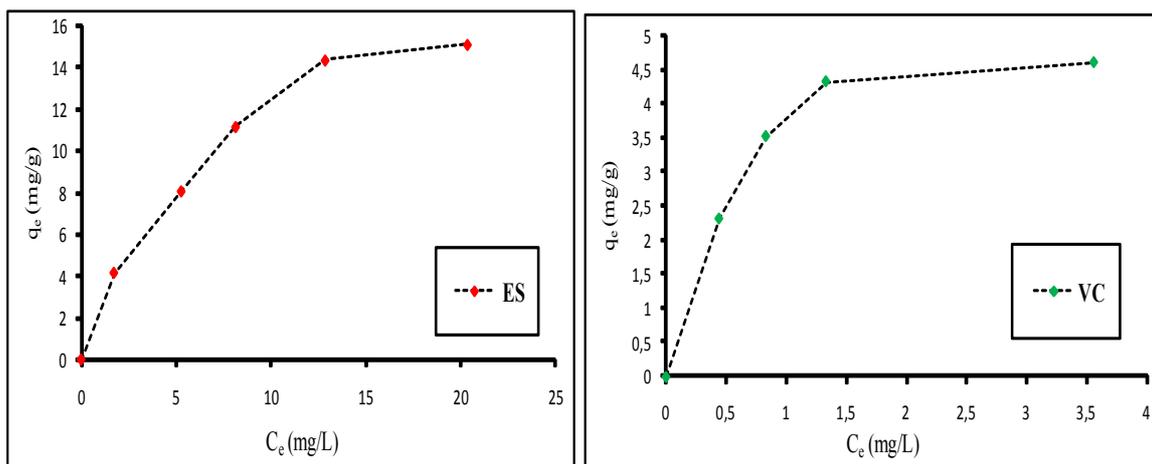


Figure V.27. Isothermes de sorption des deux colorants par la BLG

($V_{solution}=1L$; $T= 20\pm 2$ °C; $[LGB]= 2$ g/L; $C_0 = 15$ mg/L)



a) Application des modèles aux données expérimentales

L'application du modèle de **Langmuir** (Eq. III.2) pour la description des isothermes d'adsorption obtenues pour les deux colorants permet de calculer la capacité d'adsorption maximale du biosorbant vis à vis des polluants organiques testés. La modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir illustrées sur la [Figure A1.1](#) dans l'[Annexe 1](#) permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du colorant (q_{max}) à partir de l'ordonnée à l'origine et le coefficient de Langmuir K_L ; ce dernier est déduit de la pente de la droite représentant la fonction $1/q_e = f(1/C_e)$.

L'application du modèle de **Freundlich** (Eq. III.6) donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface du biosorbant; il est appliquée pour mesurer la capacité d'adsorption de la biomasse végétale vis à vis des deux colorants testés. La modélisation a pour but de calculer la constante K_F de Freundlich et le coefficient n respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite issue de la représentation de $\ln q_e = f(\ln C_e)$. Pour les différentes concentrations étudiées, les isothermes relatifs à ES et VC sont données sur la [Figure A1.2](#) de l'[Annexe 1](#).

Le modèle d'**Elovich** (Eq. III.10) est basé sur un développement cinétique sur la base de l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouche. En traçant $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e , on peut obtenir les constantes de ce modèle à savoir q_m et K_E ([Figure A1.3](#)) pour les deux colorants textiles.

L'isotherme de **Temkin** (Eq. III.7) suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. L'équation linéarisée (Eq. III.8) représentée sur la [Figure A1.4](#) dans l'[Annexe 1](#) permet de déterminer les constantes K_T et b_T de Temkin à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite, respectivement.

L'isotherme de **D-R** (Eq. III.12) permettant de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou s'il s'agit d'une adsorption physique est également appliquée aux données expérimentales de la présente étude. Les constantes issues de la représentation graphique de $\ln q_e = f(e^2)$ ([Figure A1.5](#)) sont q_{max} (quantité d'adsorption maximale) et β (constante liée à l'énergie d'adsorption).



b) Résultats de la modélisation

Les résultats de la représentation graphique de chaque isotherme ([Annexe 1](#)) permet de dresser le [Tableau V.6](#) qui donne les valeurs des constantes de chaque modèle mathématique ainsi que le coefficient de détermination (R^2) rendant compte de la plus ou moins bonne corrélation entre la fonction et sa variable associée. En comparant les valeurs de R^2 , on remarque que le modèle de Langmuir décrit avec satisfaction ($R^2 > 99\%$) les données expérimentales relatives à la biosorption de ES par la BLG. Dans le cas du colorant VC, il semble que le modèle de D-R est le plus approprié pour simuler sa sorption par la biomasse des lentilles d'eau. Le coefficient de détermination ($R^2 = 98,8\%$) est supérieur à celui des quatre autres équations. En accordance avec ces deux modèles, la capacité maximale de biosorption de la BLG (q_{\max}), qui est une mesure de l'adsorption en monocouche, est de 20 et 115,5 mg/g respectivement pour ES et VC. En se rapportant à la théorie de Langmuir, on peut supposer que lors de la biosorption du colorant rouge (mathématiquement décrite par cette théorie), les molécules de ce composé s'adsorbent sur des sites spécifiques de la surface de la BLG sous forme d'une monocouche. En plus, il n'ya pas d'interaction entre les molécules de ES au niveau de la surface de sorption. De façon légèrement différente, la biosorption du colorant vert, simulée par le modèle de D-R, s'effectue avec un potentiel d'adsorption constant car la surface d'adsorption est, d'après cette théorie, supposée homogène avec des pores plus uniformes. Il est donc difficile de comparer la capacité de biosorption de la BLG vis-à-vis des deux colorants étant donné que les données expérimentales sont décrites avec des modèles basés sur des hypothèses différentes. Néanmoins, la grande valeur de q_{\max} pour le colorant vert (115,5 mg/g) pourrait faire penser à une bonne interaction physique et/ou chimique entre les molécules de VC et la surface du biosorbant ([Guendouz et al., 2013](#)).



Tableau V.5. Paramètres des modèles des isothermes pour la sorption de ES et VC par la BLG

Modèle	Ecarlate Solophényl BNLE (ES)	Vert Cibacon (VC)
Langmuir		
q_{\max} (mg/g)	20,00	6,130
K_L (L/mg)	0,15	1,450
R^2 (-)	0,992	0,959
Freundlich		
1/n (-)	1,81	3,17
K_F (mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹)	1,66	3,42
R^2 (-)	0,972	0,803
Elovich		
q_{\max} (mg/g)	11,11	2,04
K_E	38,23	39,01
R^2 (-)	0,902	0,664
Temkin		
b_T (J/mol)	225,04	2269,32
K_T (L/mg)	1,12	27,23
R^2 (-)	0,970	0,851
Dubinin-Radushkevich		
β (mol ² /J)	2,99	115,5
q_{\max} (mg/g)	0,015	0,012
R^2 (-)	0,824	0,998

V.5.2. Modélisation des cinétiques de biosorption

La cinétique de biosorption des deux colorants sur la biomasse sèche de *Lemnasont* analysées avec les modèles de pseudo-premier-ordre (modèle de Lagergren), pseudo-second ordre, Elovichet celui dediffusion intraparticulaire. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se base sur les valeurs des coefficients de détermination (R^2) ; ainsi, la valeur de R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique de biosorption de ces deux colorants (Trifi, 2012).



Pour des concentrations initiales en colorant variant entre 5 et 15 mg/L (concentrations pour lesquelles la BLG est efficace à la biosorption aussi bien de ES que de VC), les résultats expérimentaux donnés sur les Figures V.28 et V.29 sont utilisés pour simuler la cinétique de biosorption des deux polluants organiques. Etant donné que le pH initial de la solution influait fortement sur le phénomène en question, il nous a semblé utile et nécessaire d'établir l'étude cinétique à deux pH différents : à pH neutre et à pH acide égal à 1 (où la biosorption est maximale dans les conditions opératoires sélectionnées dans la présente étude).

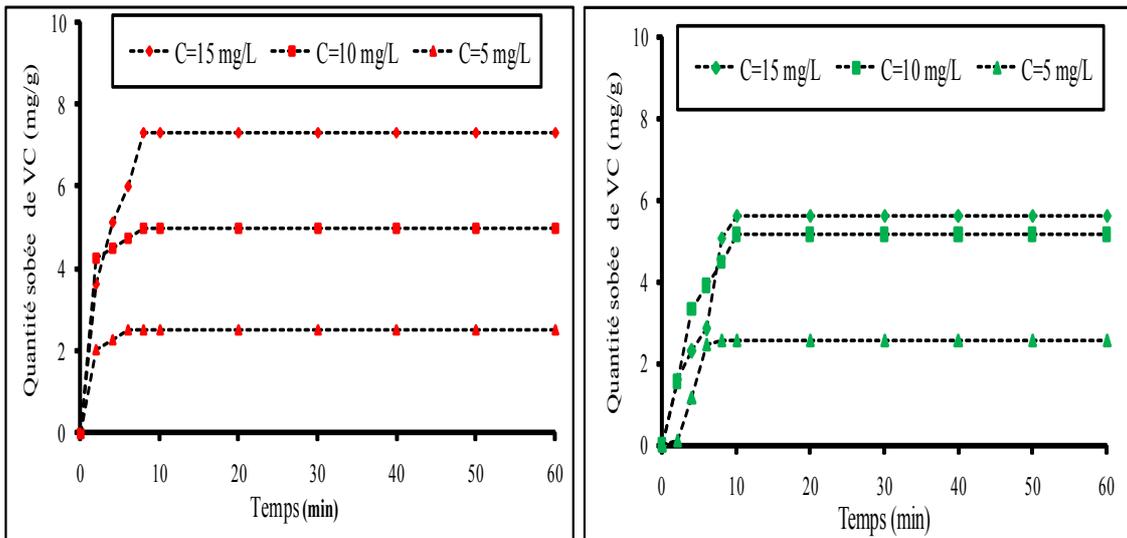


Figure V.28. Cinétique de biosorption de (a) ESet (b) VC à pH = 1 ± 0,1.

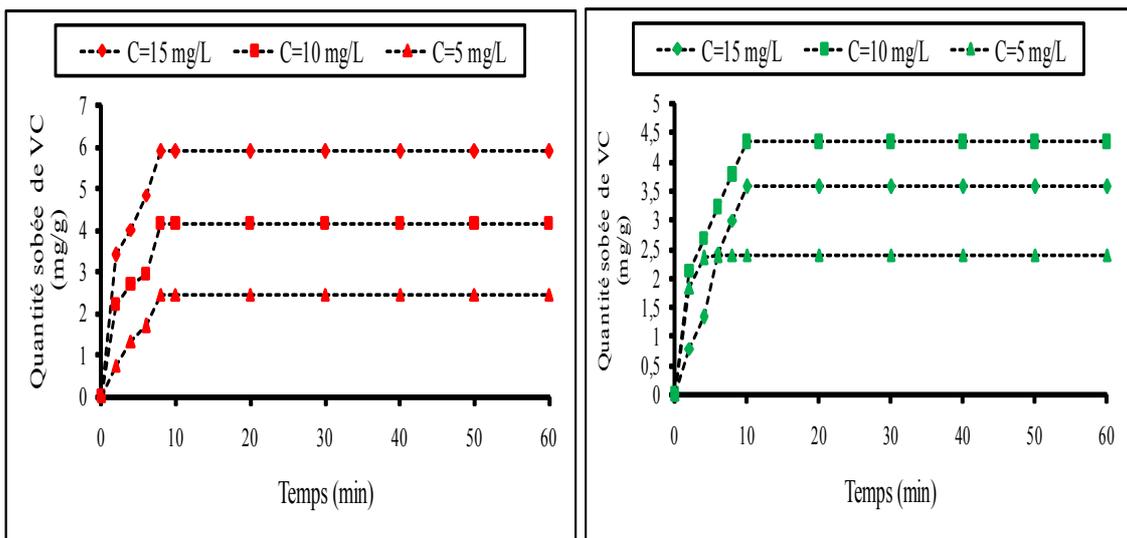


Figure V.29. Cinétique de biosorption de (a) ESet (b) VC à pH = 7 ± 0,1.



a) *Modèle cinétique de pseudo-premier ordre*

Ce modèle assume que la vitesse cinétique est proportionnelle à la concentration résiduelle du soluté dans le liquide. La validité de l'équation de ce modèle (Eq. III.19) est testée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . Si la corrélation des droites obtenues est bonne alors les pentes (négatives) nous donnent les valeurs de k_1 pour les trois concentrations choisies à pH 1 et à pH 7. Parallèlement, les différentes ordonnées à l'origine (égales à $\ln q_e$) permettent d'accéder à q_e (Figure V.30 et V.31). Pour les deux polluants, les résultats de la modélisation sont reportés sur le Tableau V.7.

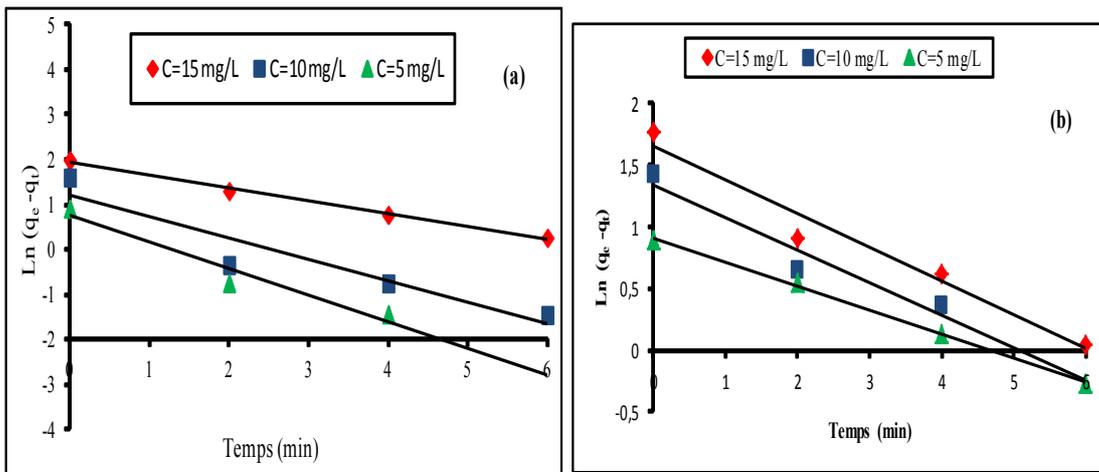


Figure V.30. Cinétique de biosorption de ES. Modèle de pseudo-premier ordre

(a) à $pH=1 \pm 0,1$; (b) à $pH=7 \pm 0,1$.

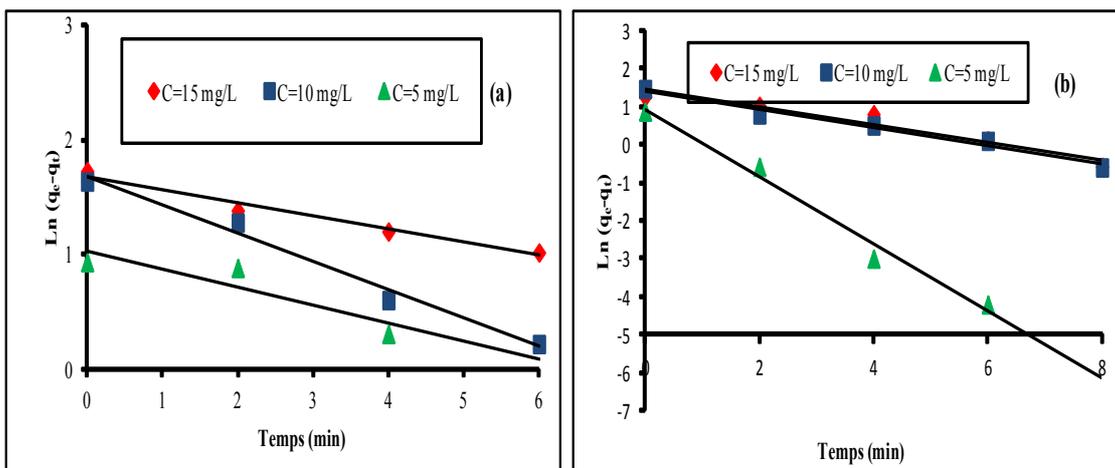


Figure V.31. Cinétique de biosorption de VC. Modèle de pseudo-premier ordre (a) à

$pH = 1 \pm 0,1$; (b) à $pH=7 \pm 0,1$.



b) Modèle cinétique de pseudo-secondordre

Le modèle cinétique de pseudo-second-ordre suppose que la vitesse de disparition d'un soluté présent dans une phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration dans cette même phase. Ainsi, à partir de l'équation représentant cette cinétique sous sa forme linéaire (Eq. III.22), la constante de vitesse k_2 de biosorption de ES et VC peut être calculée graphiquement en traçant q_t/t en fonction de t . La même équation permet de déterminer graphiquement q_e étant donné que l'ordonnée à l'origine est égale à $\frac{1}{K_2 q_e^2}$. Les représentations graphiques des données expérimentales à pH 1 et à pH 7 sont illustrées sur les Figures V.32 et V.33. Les résultats des calculs sont dressés dans le Tableau V.7.

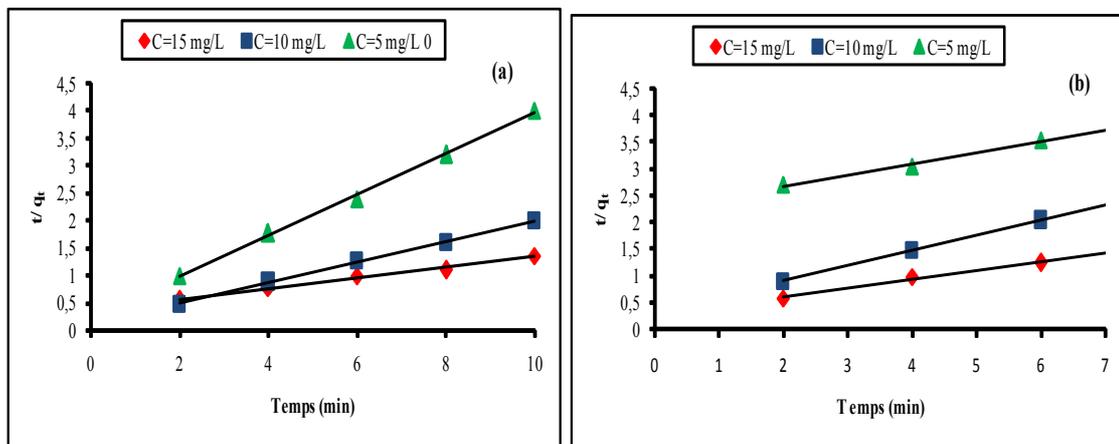


Figure V.32. Cinétique de biosorption de ES. Modèle de pseudo-second ordre
(a) à $pH = 1 \pm 0,1$; (b) à $pH = 7 \pm 0,1$.

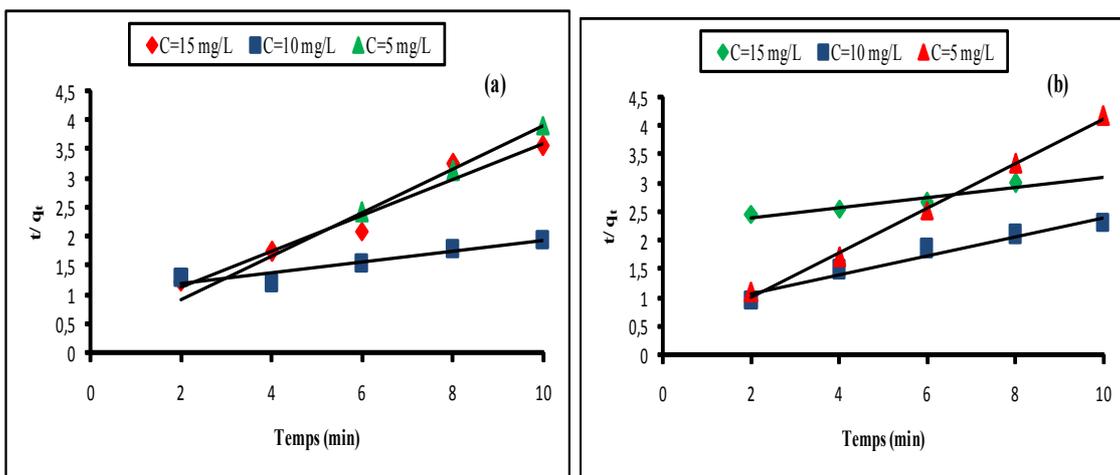


Figure V.33. Cinétique de biosorption de VC. Modèle de pseudo-second ordre
(a) à $pH = 1 \pm 0,1$; (b) à $pH = 7 \pm 0,1$.



c) *Modèle d'Elovich*

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles souvent utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. L'équation d'Elovich (Eq. III.23) est utilisée pour corréler et modéliser cinétiquement les données expérimentales relatives à la sorption de ES et VC en traçant les courbes $q_t = f(\ln t)$ (Figures V.34 et V.35). Ceci permet de déterminer les constants α et β respectivement égales à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la droite représentant la fonction en question.

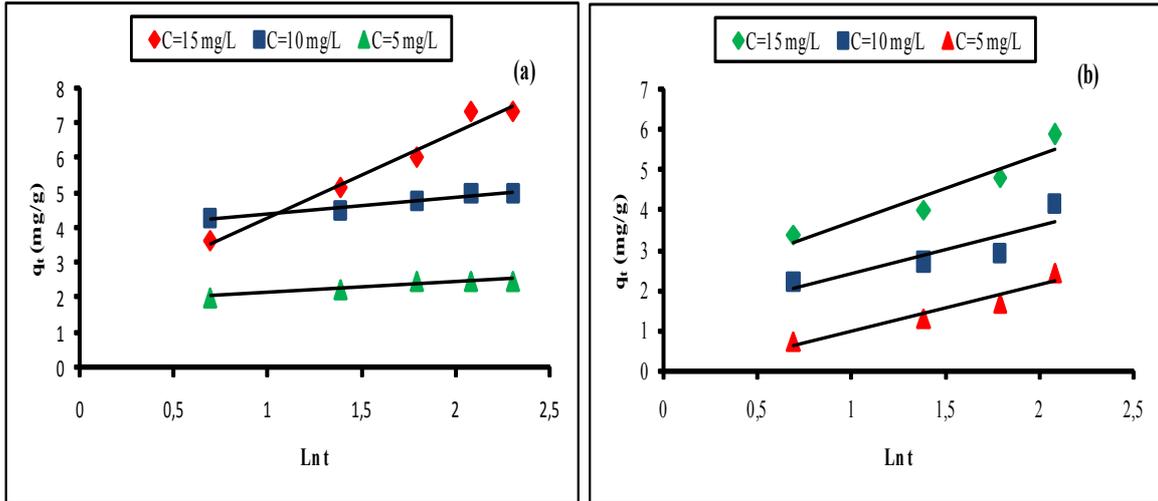


Figure V.34. Cinétique de biosorption de ES. Modèle d'Elovich (a) à $pH = 1 \pm 0,1$; (b) à $pH = 7 \pm 0,1$.

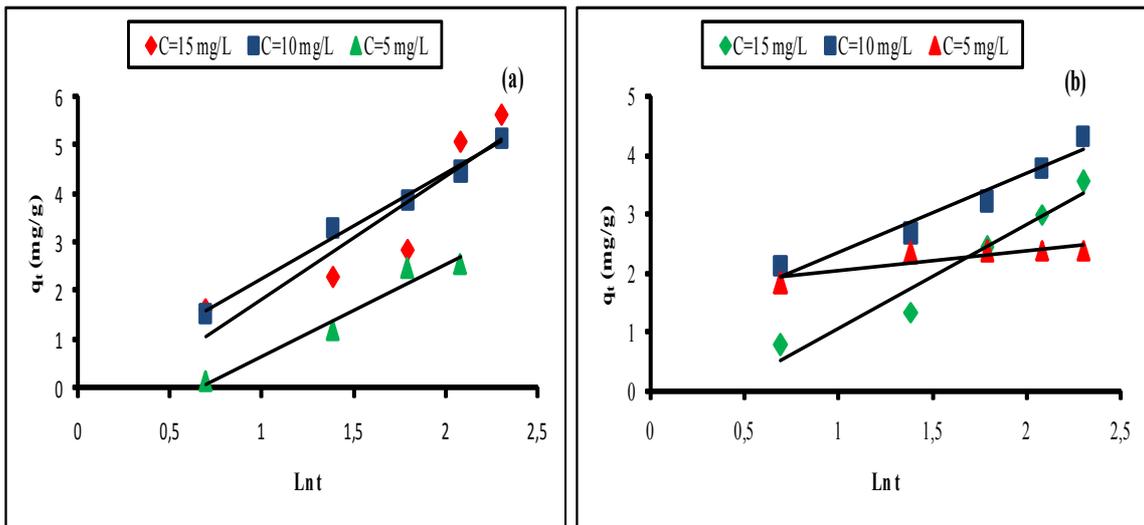


Figure V.35. Cinétique de biosorption de VC. Modèle d'Elovich (a) à $pH = 1 \pm 0,1$; (b) à $pH = 7 \pm 0,1$.



d) *Modèle de diffusion intraparticulaire*

Afin de prédire l'étape limitante dans une opération de fixation de molécules d'un soluté sur un support solide, le modèle de diffusion intraparticulaire est souvent appliqué. L'équation de ce modèle (Eq. III.25), décrivant les données expérimentales d'élimination des deux colorants textiles (Figures V.36 et V.37) permet, en traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$ d'évaluer la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire, soit K_{id} . Les différents calculs pour les trois concentrations de polluant choisis sont reproduits dans le Tableau V.7.

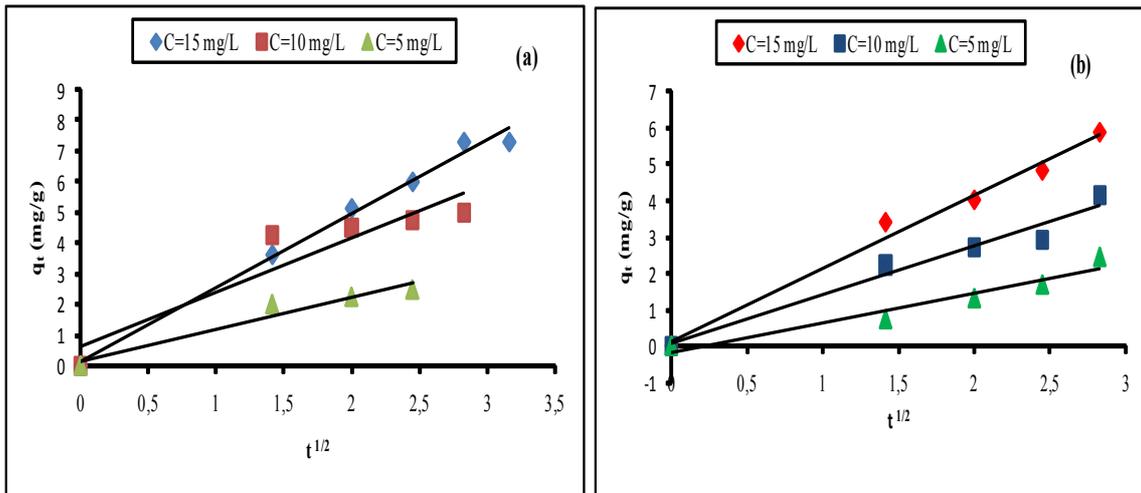


Figure V.36. Cinétique de biosorption de ES. Modèle de diffusion intraparticulaire
(a) à $pH = 1 \pm 0,1$; (b) à $pH = 7 \pm 0,1$.

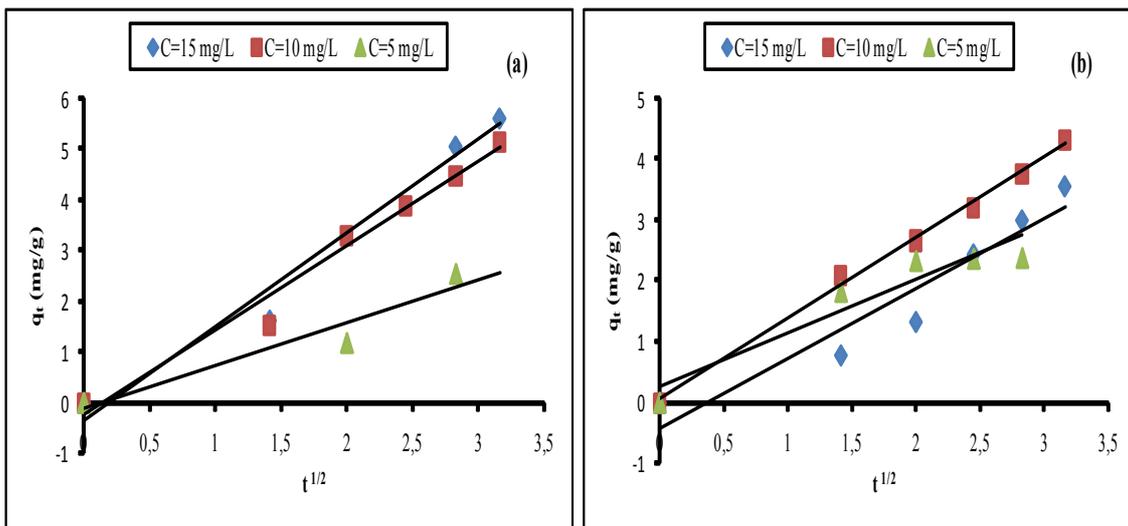


Figure V.37. Cinétique de biosorption de VC. Modèle de diffusion intraparticulaire
(a) à $pH = 1 \pm 0,1$; (b) à $pH = 7 \pm 0,1$.



e) Résultats de la modélisation cinétique

Le [Tableau V.7](#) présente les constantes de vitesse des quatre modèles cinétiques détaillés ci-dessus. Aussi, les valeurs du coefficient de détermination (R^2) et les quantités sorbées à l'équilibre théoriques ($q_{e,cal}$) et expérimentales ($q_{e,exp}$) sont reportées à pH 1 et 7; ces valeurs servent de critères de validité du modèle le plus représentatif des données expérimentales (à pH=1, et à pH=7).

A première vue, les coefficients de détermination des modèles d'Elovich et de diffusion intraparticulaire présentent des valeurs qui fluctuent entre 70 et 96% pour les trois valeurs des concentrations initiales de ES et VC. On peut donc conclure, sans comparer les quantités sorbées théoriques et expérimentales, que ces deux équations ne s'adaptent pas cinétiquement aux résultats expérimentaux de biosorption des deux colorants par la biomasse sèche de *Lemnagibba*.

L'application des deux autres modèles à la cinétique d'abattement de ES et VC conduit, quant à eux, à des valeurs de R^2 supérieures à 93 et 94% pour toutes les concentrations initiales testées dans ce travail. Ces valeurs considérées comme satisfaisantes nous renvoie à comparer les valeurs expérimentales de q_e et celles estimées graphiquement. Dans le cas des deux composés organiques, les quantités expérimentales et théoriques sont très proches les unes des autres. En revanche, la différence entre $q_{e,cal}$ et $q_{e,exp}$ est très petite dans le cas du modèle de pseudo-second ordre. Ainsi, on peut conclure que les données expérimentales de biosorption de ES et VC dans les conditions de la présente étude sont bien décrites par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Ces résultats concordent bien avec ceux rapportés dans diverses études relatant de la biosorption de colorants textiles ([Won et al., 2006](#) ; [Sivarajasekar et al., 2009](#) ; [Kadouche, 2013](#)).

Par ailleurs, en vue d'analyser l'importance de la diffusion à l'intérieur de la BLG, les résultats montrent que la diffusion intraparticulaire constitue l'étape limitante du présent phénomène étant donné que la fonction $q_t = f(t^{1/2})$ est linéaire pour les deux colorants. Cependant, Cette fonction ne passe pas par l'origine ($C \neq 0$) dans le cas de certaines concentrations ([Tableau V.7](#)) ; on peut donc dire globalement que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante qui contrôle la vitesse de biosorption de ES et VC par la BLG.



Tableau V.6. Paramètres et constantes cinétiques de biosorption de ES et VC système mono-soluté

	pH=1			pH=7		
	C=15mg/L	C=10mg/L	C=5mg/L	C=15mg/L	C=10mg/L	C=5mg/L
Pseudo-1^{er} ordre						
K ₁ (min ⁻¹)	0,230 0,195	0,263 0,241	0,272 0,268	0,285 0,144	0,520 0,4245	0,616 0,587
Q _{e, cal} (mg/g)	5,228 3,480	3,815 4,133	2,489 2,504	6,966 5,366	4,669 5,339	2,128 2,487
Q _{e, exp} (mg/g)	5,875 3,560	4,135 4,330	2,455 2,390	7,330 5,630	5,000 5,145	2,500 2,555
R ² (-)	0,961 0,935	0,935 0,979	0,999 0,984	0,994 0,971	0,987 0,984	0,946 0,940
Pseudo-2^{ème} ordre						
K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,100 0,038	0,176 0,161	0,669 0,067	0,083 0,017	0,345 0,047	0,457 0,309
Q _{e cal} (mg/g)	5,917 3,676	4,132 4,310	2,577 2,558	7,463 5,682	5,291 5,208	4,274 3,058
Q _{e exp} (g/m)	5,875 3,560	4,135 4,330	2,455 2,390	7,330 5,630	5,000 5,145	2,500 2,555
R ² (-)	0,940 0,993	0,999 0,971	0,983 0,988	0,984 0,984	0,975 0,975	0,998 0,999
Elovich						
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2,010 0,000	1,203 1,002	0,000 1,508	0,651 0,000	1,358 0,000	0,632 0,000
β (g/mg)	1,693 1,670	1,203 1,344	1,152 0,521	3,097 3,119	1,868 2,287	0,967 1,377
R ² (-)	0,903 0,947	0,784 0,948	0,924 0,903	0,962 0,960	0,717 0,901	0,756 0,897
Diffusion intraparticulaire						
K _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	2,000 1,144	1,345 1,332	0,814 1,025	2,414 2,928	1,543 1,669	0,790 0,984
C (mg/g)	0,144 0,000	0,056 0,052	0 0,132	0,141 0	0,879 0	0,402 0
R ² (-)	0,986 0,914	0,964 0,995	0,933 0,953	0,989 0,960	0,829 0,976	0,854 0,985

*Les valeurs en gras correspondent aux constantes cinétiques de ES ; celles écrites en normal se rapportent au colorant VC.



V.5.3. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés dans le but de qualifier (et quantifier) thermiquement le phénomène de biosorption de l'écarlate solophényl et du vert cibacron sur la BLG. Ainsi, l'énergie libre de Gibbs (ou enthalpie libre d'adsorption), ΔG° , l'enthalpie d'adsorption, ΔH° et l'entropie d'adsorption ΔS° sont calculées en utilisant les équations décrites dans le chapitre III (Eq. III.29) (Mittal et al., 2005).

D'après les résultats illustrés dans le Tableau V.8, la valeur négative de ΔS° met en évidence une augmentation du degré de désordre à l'interface solide-solution durant la fixation des molécules de colorant sur les sites actifs du biosorbant (Gupta et al., 2011). D'autre part, l'énergie libre change avec la température ; Ses valeurs varient de -84,54 à -88,94 kJ/mol pour le ES et de -11,12 à -11,88 kJ/mol pour le VC. Ces valeurs négatives de ΔG° montrent que la biosorption des deux colorants par la BLG est spontanée et confirment qu'une affinité entre le biosorbant et les colorants pourrait exister. Parallèlement, les valeurs négatives de ΔH° prouvent la nature exothermique du phénomène en question (Sharma et al., 2005).

Tableau V.7. Paramètres thermodynamiques de biosorption de ES et VC

Température (C°)	ES			VC		
	-ΔG (J/mol)	-ΔH (J/mol)	-ΔS (J/molK)	-ΔG (J/mol)	-ΔH (J/mol)	-ΔS (J/molK)
20	84545,87	4995	17,65	11124,71	9395	30,65
30	86013,92			11378,95		
40	87480,71			11633,19		
50	88948,13			11888,43		

V.6. Mécanisme de rétention des colorants

❖ Analyse spectroscopie IR-TF

Pour expliquer le phénomène de biosorption des colorants rouge et vert par la biomasse végétale, des analyses de spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IR-TF) sont réalisées sur des échantillons de biomasse avant et après biosorption des colorants. Les échantillons, préalablement séchés et broyés sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre FT-IR PerkinElmer (Modèle Shimadzu). L'appareil admet une résolution de 4 cm^{-1} et les analyses sont établies pour des fréquences allant de $4000 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$.



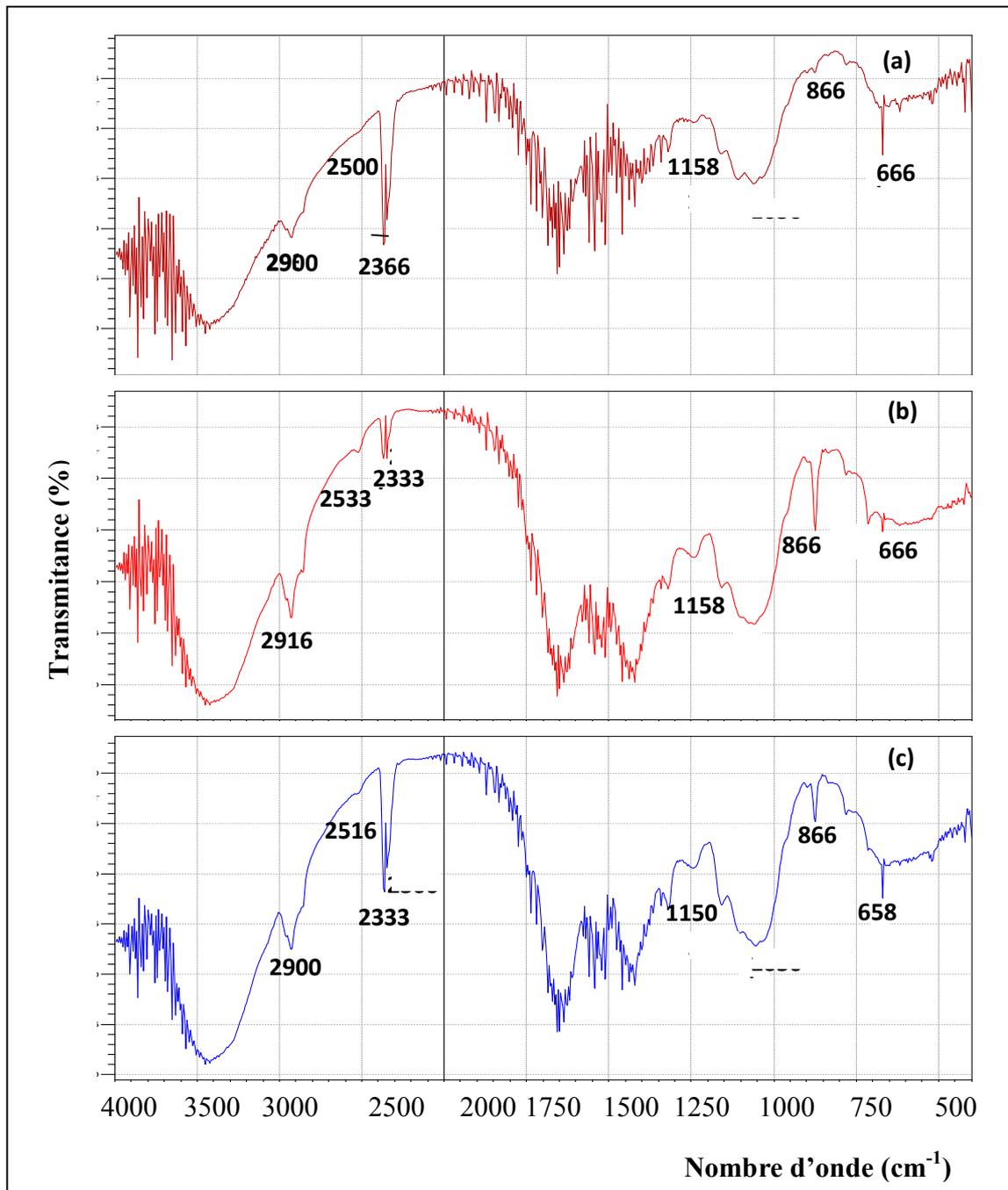


Figure V.38. Spectres IR-TF de la BLG (a) avant biosorption (b) après biosorption de ES (c) après biosorption de VC.

Les spectres IR-TF de la BLG (Figure V.38a) montrent plusieurs bandes de vibrations et rotations. En général, les trois spectres présentent la même forme en présentant un grand nombre de pics, indiquant la nature complexe du biosorbant (certaines bandes d'absorption supplémentaires apparaissent sur les spectres et sont le résultat de combinaisons de vibrations fondamentales). Cependant, certaines modifications (déplacements de pics) entre



le spectre de la biomasse avant biosorption et ceux de la biomasse après biosorption des deux colorants sont observées. Dans le cas du colorant rouge (Figure V.38b), certains changements dans les nombres d'onde de 2933 à 2916 cm^{-1} et de 2366 à 2333 cm^{-1} suggèrent que les groupes fonctionnels de C- H (alcane) et O- H (acide carboxylique et dérivés) pourraient participer à la rétention de ce colorant sur la surface de la BLG. De même, le déplacement des pics de 2933, 2366, 1158 et 666 cm^{-1} à 2900, 2333, 1150 et 658 cm^{-1} , respectivement (Figure V.38c) révèle une possible participation de C- H (alcane) , O-H (acide carboxylique et ses dérivés) , O- C (acide carboxylique) et O- H (alcools) à la biosorption du colorant vert par la biomasse des lentilles d'eau (Tan et al . 2010) .

❖ Analyse microscopique électronique à balayage (MEB)

Pour tenter d'expliquer le mécanisme de rétention de l'écarlate solophényl et du vert cibacron sur la surface de la biomasse de la BLG nous avons effectué des analyses MEB sur des échantillons de BLG avant et après traitement de biosorption. Les conditions de travail pour l'analyse MEB sont les suivantes : tension d'accélération est de 5.00 KV, et la distance de travail est fixée à 8,4 mm. Les images MEB de la BLG obtenus pour une valeur de pH=7 sont présentées sur la figure V.39a qui montre une surface irrégulière et poreuse de la BLG (figure Va).Après biosorption des deux colorants (Figure 39b et 39c), la morphologie de la surface a totalement changé notamment dans le cas du colorant rouge où l'on observe des pores totalement couverte par les molécules du colorant. Dans le cas du colorant vert, il semblerait que la couverture est partielle ce qui confirme le faible rendement de biosorption du vert cibacron par cette biomasse. Cette différence dans la rétention des molécules par la BLG ne peut être expliquée que par la taille des molécules des colorants vert qui pourrait être plus grande que celle des pores de la surface des plantes (Khalfaoui ,2012)



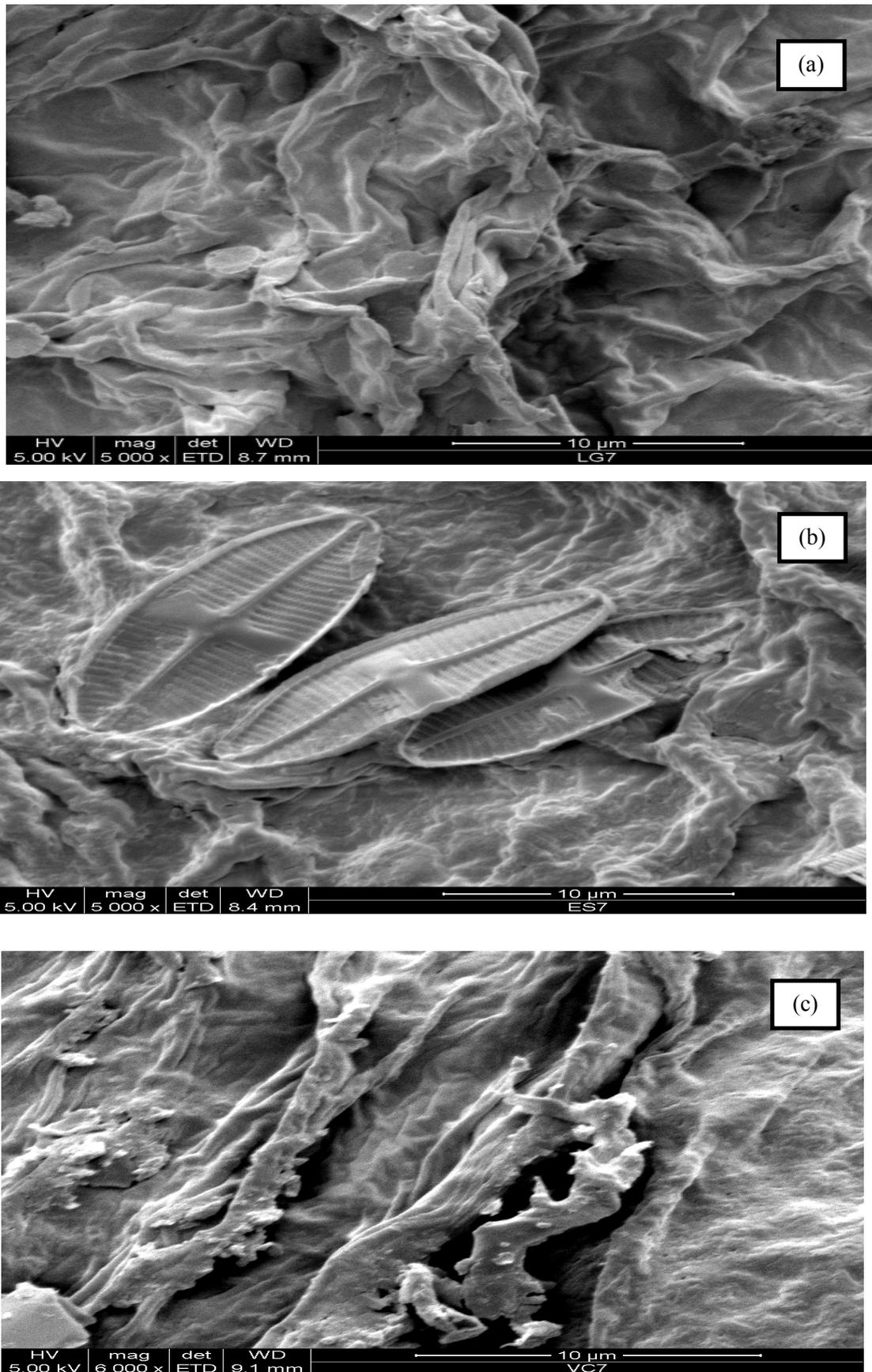


Figure V.39. Image MEB de la BLG (a) avant biosorption (b) après biosorption de ES (c) après biosorption de VC.

V.7. Conclusion

L'étude du procédé de biosorption des colorants écarlate solophényl et vert cibacron sur la biomasse sèche de *L.gibbaa* fait l'objet de ce chapitre. Les résultats obtenus relatifs à l'optimisation du procédé, sa cinétique, sa modélisation en termes d'isothermes d'adsorption ont été exploités pour ressortir le mode de rétention du polluant sur le biosorbant et par suite son élimination du milieu contaminé. La caractérisation préalable du matériau, nécessaire à l'interprétation du phénomène de biosorption, a révélé que la BLG développait une surface spécifique de 305,08 m²/g avec un point de charge nulle (PCN) égal à 4,6 ; les fonctions prédominantes à sa surface sont de type acide (dosage de Boehm). En parallèle, l'analyse IR-TF a mis en évidence l'existence de groupements fonctionnels de type C-H, O-H et O-C non seulement des acides carboxyliques mais aussi des alcools et alcanes.

Les expériences d'optimisation menées en batch ont montré une dépendance entre la quantité de colorant sorbée et sa concentration initiale dans la solution contaminée. Dans le cas particulier des faibles concentrations (5 - 15 mg/L), les taux de biosorption varient de 100 à 76% et de 91 à 47% respectivement pour ES et VC. La BLG est donc plus efficace à l'élimination des colorants présents à faible concentration dans un milieu contaminé. Le pH initial de la solution semblait être un paramètre très influent ; aussi, la valeur de 1 s'est avérée optimale pour la biosorption des colorants ES et VC par la BLG.

La modélisation mathématique du présent procédé a conduit à la conclusion que les modèles d'adsorption développés par Langmuir et Dubinin-Radushkevich sont les plus appropriés pour décrire les données expérimentales d'élimination des colorants textiles. Ce résultat est en accord avec plusieurs études utilisant des matériaux de type biosorbants. Cinétiquement, la modélisation a montré que le modèle de pseudo-second ordre représentait mieux l'évolution de la quantité sorbée du polluant (ES ou VC) avec le temps. Enfin, l'étude thermodynamique réalisée dans le but d'analyser l'effet thermique sur l'opération de biosorption a révélé que le phénomène en question est spontané et exothermique ; une affinité entre la BLG et les molécules des polluants pourrait exister.

En conclusion, on peut dire que, suite à cette étude expérimentale, le biosorbant sélectionné (BLG) s'est montré efficace à la biosorption de deux polluants de l'industrie textile ; cette efficacité est plus marquée dans le cas de faibles concentrations. La biomasse des lentilles d'eau pourrait être un outil intéressant dans les procédés de dépollution des effluents colorés du textile, particulièrement au cours des étapes d'affinage.



V.8. Références bibliographiques

- Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., **2008**. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. *Chem. Eng. J.*:1392-1410.
- Arun Prasad A.S., Varatharaju G., Anushri C., Dhivyasree S., **2013**. Biosorption of Lead by *Pleurotus florida* and *Trichoderma viride*. *British Biotechnol. J.* 3(1): 66-78.
- Ashjaraan A., Yazdanshenas M E., Rashidi A., Khajavi R., Rezaee A., **2012**. Biosorption thermodynamic and kinetic of direct dye from aqueous solutions on bacterial cellulose. *African J. Microbiol. Res.*, 6(6):1270-1278.
- Astier C., **2010**. Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique. Thèse Doctorat, Université de Limoges, France, 190 pages.
- Barka N., Nounah A., Assabbane A., AïtIchou Y., **2006**. Évaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles: comparaison avec le charbon actif. *COVAPHOS II*, 4 :195-203.
- Barka N., **2008**. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat Université Ibn Zohr, Maroc, 150 pages.
- Belkbir Z., **2007**. Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdès, Algérie, 85 pages.
- Chen G., Pan J., Han B., Yan H., **1999**. Adsorption of Methylene Blue on montmorillonite. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 20(4): 1179-1187.
- Daneshvar E., Kousha M., Jokar M., Koutahzadeh N., Guibal E., **2012**. Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*: 225–234.
- Ghodbane I., **2007**. Sorption de quelques ions métalliques à partir de solutions aqueuses par les écorces d'eucalyptus. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 141 pages.
- Ghodbane I., Nouri L., Hamdaoui O., Chiha M., **2008**. Kinetic and equilibrium study for the sorption of Cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J. Hazard. Mater.*, 152: 148–158.



- Gupta V.K., Rastogi A., Nayak A., **2010**. Adsorption studies on the removal of Hexavalent Chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *J. Colloid Interface Sci.*, 342(1):135–141
- Hadjsalah N., **2012**. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse Doctorat. Université Mentouri-Constantine, Algérie, 169 pages.
- Hang P., Brindley G., **1970**. Methylene Blue Absorption by Clay Minerals, Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities. *Clays Clay Miner.*, 18: 203-212.
- Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L., **2008**. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocosnucifera*) bunch waste. *J. Hazard. Mater.*,(158):65–72.
- Kadouche S., **2013**. Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, Algérie, 156 pages.
- Kalousek M., Blahník R., **1955**. Research on monomolecular films Apparatus for the study of monomolecular films adsorbed at the mercury-water interface. *Collection Czech, Chem., Commun.*, 20: 782-788.
- Khalifaoui A., **2012**. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de banana. Thèse Doctorat. Université Mentouri Constantine, 160 pages.
- Khelifi A., Temdrara L., Addoun A., **2009**. Effet de la texture poreuse et de la structure chimique sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par des charbons actifs oxydés. *J., Soc., Alger., Chim.*, 19(1): 13-25.
- Kumar D.B., Kacha S., **2011**. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *J. Water Sci.*, 24:131-144.
- Li S-X., Yinga Z.F., Yanga H., Ni J-C., **2011**. Thorough removal of inorganic and organic mercury from aqueous solutions by adsorption on *Lemnaminor* powder, *J. Hazard.Mater.*, (186): 423-429.
- Los J.M., Tompkins C., **1956**. Adsorption of Methylene Blue on a positively charged mercury surface. *J. Chem. Phys.*, 24: 630-640.
- Low K.S., Lee C.K., Tan B.F., **2000**. Quaternized wood as sorbent for reactive dyes. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 87, 233-245.
- Maghri I., Kenz A., Elkouali M., Tanane O., Talbi M., **2012**. Textile Dyes removal from industrial waste water by mytilusedulis shells. *J. Mater. Environ. Sci.*, 3 (1): 121-136.



- Marzouk Trifi I., **2012**. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse Doctorat, Université de Tunis, Tunisie, Université Paris-Est Créteil, France, 169 pages.
- Mittal A., Kurup L., Gupta V.K., **2005**. Use of waste materials bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of Amaranth from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 117:171–178.
- Mittal A., Thakur V., Gajbe V., **2012**. Adsorptive removal of toxic azodye Amido Black 10B by henfeather, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, :125-132
- Modak J.M., Natarajan K.A., Saha B., **1996**. Biosorption of Copper and Zinc using waste *Aspergillus niger* biomass. *Miner., Metall., Process.*, 13 :52-57.
- Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Singchan O., **2008**. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *J. Hazard. Mater.*, 53: 1149–1156.
- Sharma A., Bhattacharyya K.G., **2005**. Utilization of biosorbent based on *Azadirachta indica* (Neem) leaves for removal of water-soluble dyes. *Chem. Technol.*, (12): 285-295.
- Santamarina J., Klein Y., Prencke E., **2002**, Specific Surface: Determination and Relevance, *Canad. Geotechnic. J.*, 39: 233-241
- Sassi M., Bennour N., 2011. Biosorption du Bleu de Méthylène et de la Fuchsine par *pseudomonasaeruginosa* isolé à partir d'une boue de laiterie. *Rev. Ecol. Environ.*, 100-106.
- Sayilgan E, Cakmakci O., **2012**. Treatment of textile dyeing wastewater by biomass of *Lactobacillus*: *Lactobacillus 12* and *Lactobacillus rhamnosus*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, : 163-172.
- Sivarajasekar N., Baskar R., Balakrishnan V., **2009**. Biosorption of an azo dye from aqueous solutions onto spirogyra. *J. Univ. Chem. Technol. Metal.*, 44, Vol. (2): 157-164.
- Tan C-Y., Li G., Lu X-Q., Chen Z-L., **2010**. Biosorption of Basic Orange using dried *A. filiculoides*, *Ecol. Eng.*, 36: 1333-1340.
- Wang X.S., **2010**. Invasive freshwater macrophyte Alligator weed: Novel adsorbent for removal of Malachite Green from aqueous solution, *Water Air Soil Pollut.*, 206:215-223.
- Won S.W., Kim H.J., Chou S.H., **2006**. Performance, kinetics equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *corynebacterium glutamicum* as a low cost biosorbent. *Chem. Eng. J.*: 37-43.
- Yukselen Y., Kaya A., **2006**. Comparison of methods for determining specific surface area of soils. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 132(7): 931-936.



Zhu B., Fan T., Zhang D., **2008**. Adsorption of Copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *J. Hazard. Mater.*, 153: 300–308.



Chapitre VI

**Biosorption des colorans écarlate
solophényl et vert cibacron
présents en système bi-soluté**

VI .1.Introduction

Les effluents de l'industrie textile contiennent souvent plusieurs colorants, en plus des sels, des métaux et des particules solides. Les différents composés peuvent souvent interagir entre eux en formant de nouvelles espèces. Il apparaît donc important pour d'éventuelles applications à grande échelle d'étudier la biosorption à partir de solutions mixtes. Le phénomène de biosorption est influencé par divers paramètres : l'état des phases solide et liquide, les conditions physicochimiques (pH, température, vitesse d'agitation et temps de contact) ainsi que la compétition des composés présents en solution (Daneshvae et al., 2012 ; Ghaedi et al., 2013). L'interaction des colorants en solution et des changements d'état (formation de complexes de différentes charges) peuvent réduire l'efficacité du procédé. De plus, il peut y avoir compétition entre les colorants pour le même site de fixation. Ces effets dépendent du nombre de colorants présents en solution, de leurs combinaisons et leurs concentrations, mais surtout du mécanisme de fixation. Tous ces paramètres influencent l'intensité des effets électrostatiques ayant lieu au niveau de l'interface fluide-solide.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à l'étude de la biosorption des deux colorants textiles ES et VC présents en système bi-soluté, par la biomasse sèche de *L. gibba* utilisée précédemment dans la biosorption en système mono-soluté (Chap. V). L'étude a pour objectif d'évaluer la capacité de la BLG à sorber simultanément les deux colorants et de déterminer éventuellement la compétition entre ces deux colorants et ce dans les conditions opératoires optimales définies précédemment. Les différents essais concernent la biosorption pour des mélanges contenant des proportions variables de ES et VC. Dans de telles études, l'interprétation des résultats s'avère nécessaire en termes de capacité de biosorption et de cinétique de biosorption.

Comme pour les cinétiques de biosorption des colorants en système mono-soluté, les résultats expérimentaux des cinétiques en système bi-soluté sont modélisés par les quatre modèles développés antérieurement (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intraparticulaire). Toutefois, les équilibres des isothermes de biosorption de ces colorants sont décrits par des équations modifiées déduites des isothermes d'adsorption ; il s'agit donc de :

1. L'isotherme modifiée de Langmuir,
2. L'isotherme modifiée de Freundlich.



VI.2. Procédure expérimentale

Dans la biosorption des colorants ES et VC présents en système bi-soluté, nous envisageons d'examiner l'effet de la concentration initiale de chaque colorant présent dans le mélange. Les conditions opératoires sont celles déterminées dans le chapitre précédent (pH=1, T=20°C, $V_{\text{agitation}}=200$ tr/min, $t_{\text{traitement}} = 1$ h, $m_{\text{BLG}}=2$ g/L). Le protocole expérimental, l'échantillonnage et le prélèvement sont analogues à ceux donnés dans le chapitre V. Seule la méthode de dosage des deux solutés est différente ; elle est expliquée en détail dans le paragraphe VI.3. La procédure adoptée pour réaliser ces manipulations est schématisée sur la [Figure VI.1](#).

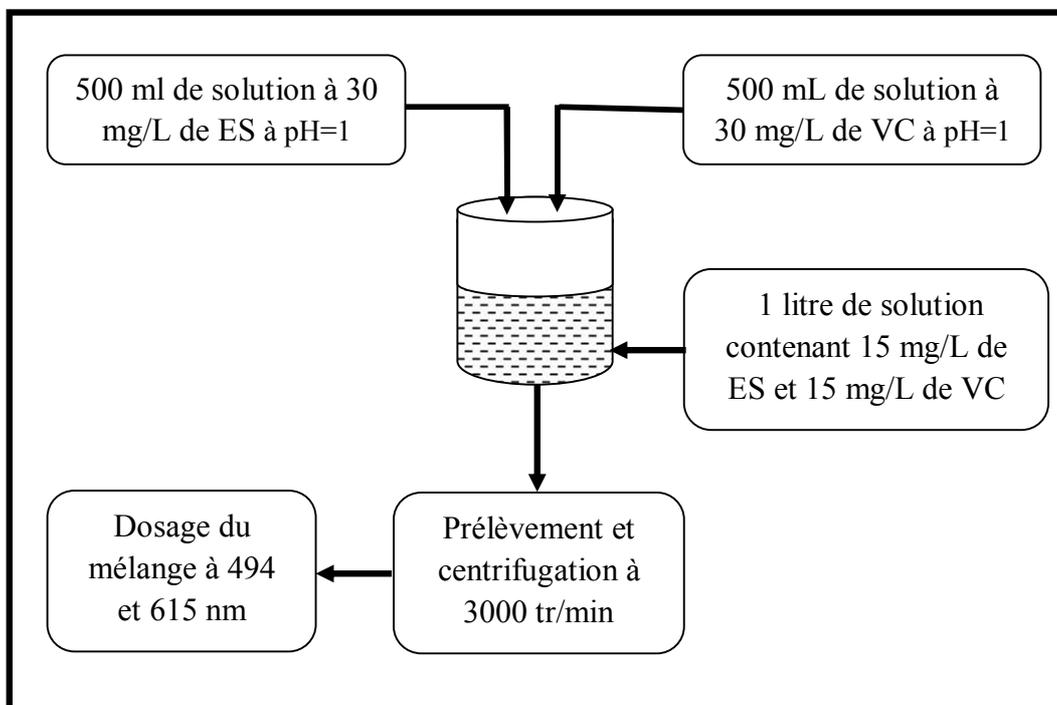


Figure VI.1. Procédure expérimentale de biosorption simultanée des colorants ES et VC.

VI.3. Méthode de dosage simultané des colorants

Etant donné que les colorants ES et VC sont simultanément présents dans la solution, alors pour les doser, la loi d'additivité des absorbances (Loi de Beer-Lambert) doit être appliquée. Pour chaque colorant (15 mg/L) et le mélange, le spectre d'absorption UV-vis est tracé entre 300 et 800 nm. La [Figure VI.2](#) représentant les balayages spectraux de ES, VC et ES+VC, montre un chevauchement entre les deux spectres (ceux de ES et VC)

pour une longueur d'onde inférieure à 600 nm. Ainsi, la concentration de VC peut être déterminée à 615 nm (λ_{\max} de VC) en présence de ES dont l'absorbance est nulle. Par ailleurs, le chevauchement des deux spectres observé particulièrement à 495 nm (λ_{\max} de ES) permet de déduire que l'absorbance de la solution binaire est égale à la somme des absorbances de chaque colorant.

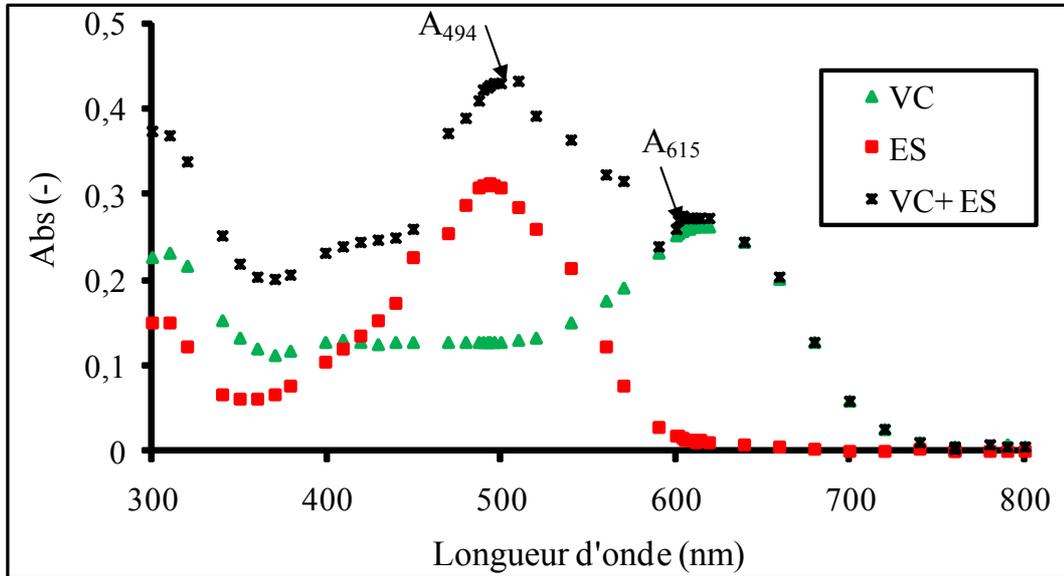


Figure VI.2. Spectres d'absorption UV-vis des colorants ES et VC en système mono-soluté et bi-soluté ($C_{ES} = 15 \text{ mg/L}$; $C_{VC} = 15 \text{ mg/L}$).

Ainsi, les deux concentrations inconnues de ES et VC simultanément présents dans le mélange peuvent être déterminées en résolvant le système d'équations à deux inconnues suivant (Mesplede et al., 2004 ; Elif et al., 2005 ; Yesuf et al., 2008):

$$\begin{cases} A_{615} = \xi_{VC}^{615} C_{VC} L \\ A_{494} = \xi_{VC}^{494} C_{VC} L + \xi_{ES}^{494} C_{ES} L \end{cases} \quad (\text{VI.1})$$

C_{VC} et C_{ES} sont les valeurs des concentrations des colorants VC et ES ; elles sont donc données par les relations suivantes :

$$C_{VC} = \frac{A_{615}}{L \xi_{VC}^{615}} \quad (\text{VI.2})$$

$$C_{ES} = \frac{A_{494} - L \xi_{VC}^{494} C_{VC}}{L \xi_{ES}^{494}} \quad (\text{VI.3})$$



A_{615} et A_{494} correspondent aux absorbances du mélange de colorants à la longueur d'onde de 615 et 494 nm, respectivement ;

ε_{VC}^{615} , ε_{VC}^{494} et ε_{ES}^{494} sont les coefficients d'extinction molaire de VC et ES ; ils sont facilement déterminés à partir des courbes d'étalonnage de VC à 615 nm, VC à 494 nm et ES à 494 nm

L est la largeur du trajet optique (L=1 cm).

VI.4. Biosorption simultanée des colorants avec variation des concentrations initiales

Pour envisager l'effet de la concentration initiale des colorants sur la biosorption simultanée, les essais expérimentaux sont élaborés en trois séries correspondant à neuf mélanges, à savoir:

1. Dans la première série, la concentration initiale de VC est fixée à 5 mg/L et celle de ES est variée de 5 à 15 mg/L ;
2. Pour la deuxième série la concentration initiale de VC est fixée à 10 mg/L avec laquelle des concentrations de 5 à 15 mg/L de ES sont ajoutées aux trois mélanges ;
3. Enfin, dans la troisième série de manipulations, les trois concentrations de ES (5, 10 et 15 mg/L) sont mélangées avec 15 mg/L de VC.

Pour une question de simplicité et de pratique, on adopte les notations suivantes : les concentrations initiales de ES et VC égales à 5, 10 et 15 mg/L sont suivies des nombres 5, 10 et 15, respectivement. A titre d'exemple, un mélange contenant 10 mg/L de ES et 5 mg/L de VC sera noté ES10+VC5.

VI.4.1. Interprétation du phénomène du point de vue capacité de biosorption

La biosorption compétitive d'un colorant en présence de l'autre est étudiée et est comparée à celle obtenue en système mono-soluté. Les résultats des différentes manipulations, donnés en termes de quantité de colorant sorbée par unité de masse sèche de biosorbant (mg/g) sont illustrés sur la [Figure VI.3](#). De ces courbes découlent les observations suivantes :

1. La biomasse des lentilles est capable de biosorber simultanément les deux colorants ; en effet pour tous les mélanges utilisés, la concentration initiales des deux polluants a diminué en phase liquide pendant et après le traitement.



2. La capacité de biosorption de la BLG vis-à-vis d'un colorant n'est pas affectée par la présence de l'autre tant que la concentration d'au moins un soluté est inférieure à 15 mg/L.

3. Quand la solution aqueuse est chargée de 15 mg/L de ES et 15 mg/L de VC, la capacité de la BLG diminue de 7,5 à 6,12 et de 6,80 à 5,72 mg/g pour ES et VC respectivement. La capacité de sorption de la biomasse est approximativement réduite de 15% en présence des deux colorants textiles.

Nos résultats sont différents de ceux rapportés par [Yang et al. \(2011\)](#) qui ont confirmé que la capacité de biosorption d'une biomasse de champignon pour un système binaire (100 mg/L de bleu acide 25 + 100 mg/L de bleu acide 337) est plus faible que celle en système mono-soluté. Aussi, dans une étude de biosorption compétitive des colorants rouge acide 274 et rouge acide 337 avec l'utilisation de biomasse algale, les auteurs ont montré que la quantité sorbée du premier composé diminue avec l'augmentation de la concentration du deuxième composé ; il s'agit d'un fait antagoniste induisant une faible biosorption des polluants ([Ozer et Turabik, 2010](#)). Dans une autre étude, [Remenárová et al., \(2009\)](#) ont utilisé la biomasse de *Rhytidiadelphus squarrosus* pour sorber trois colorants cationiques (vert de malachite, auramine O etthioflavine T) présents en système bi-soluté ; les résultats obtenus ont démontré que la capacité de sorption des trois colorants diminue avec la présence d'un deuxième polluants dans le milieu contaminé. La différence avec les résultats de la présente étude est probablement due au fait que la charge polluante est faible dans notre cas (l'utilisation de grandes concentrations n'était pas possible dans ce travail car la BLG ne s'est avérée efficace que pour des concentrations de VC inférieures ou égales à 15 mg/L ([Guendouz et al., 2013](#))).

On peut conclure, finalement, que conformément aux résultats de la biosorption simultanée des colorants ES et VC, l'effet compétitif est plus marqué dans le cas des plus grandes concentrations sélectionnées dans ce travail (15 mg/L). Les sites de rétention disponibles sur la surface du biosorbant ne sont pas suffisants pour adsorber toute la charge organique présente dans la solution. Il faut cependant rappeler l'effet sélectif de la BLG vis-à-vis du colorant rouge qui, à notre avis, pourrait être attribué à la taille de la molécule organique ; en effet, la molécule de ES est plus petite que celle de VC donc plus facile à être retenue au niveau des pores superficiels de la biomasse.



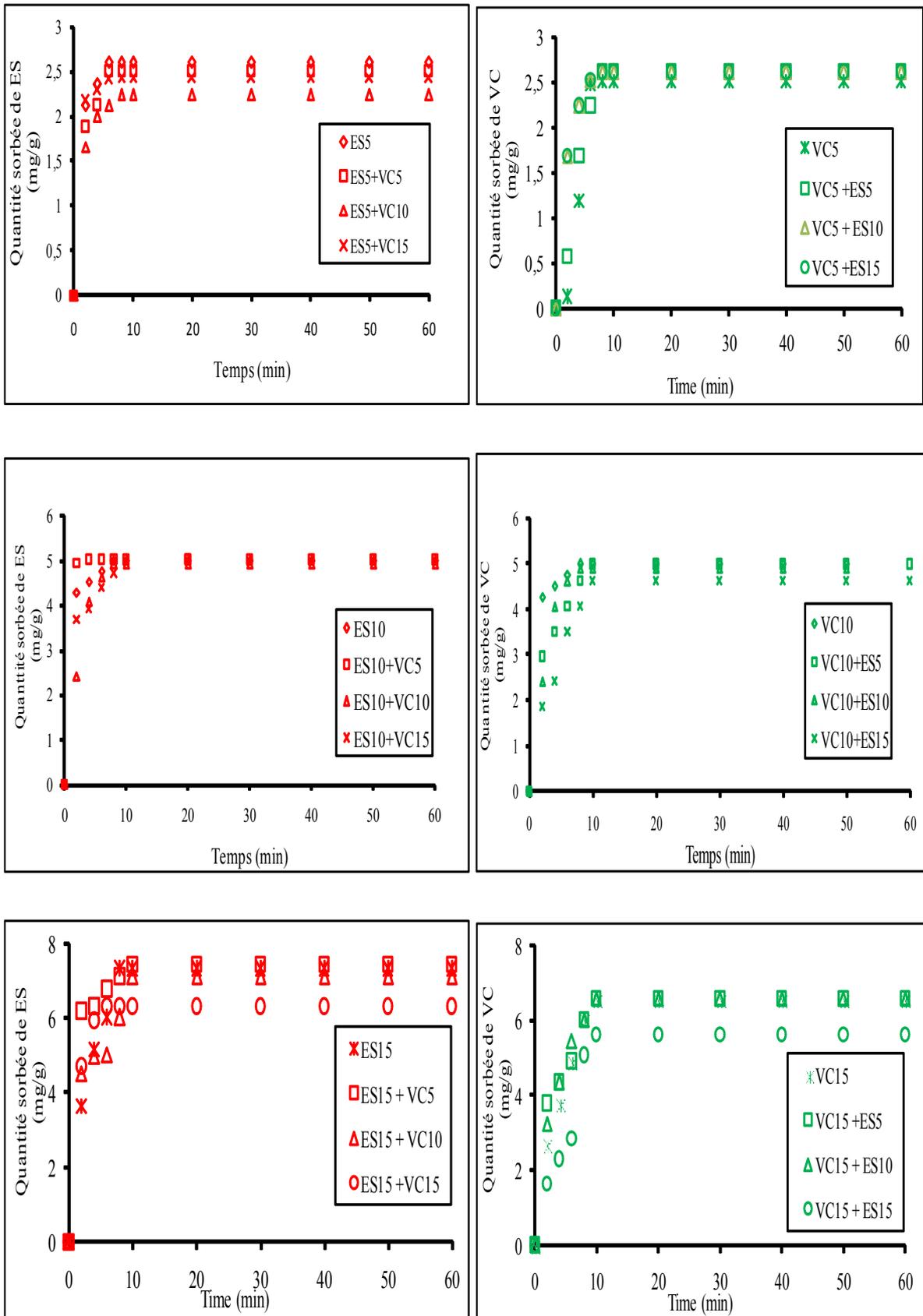


Figure VI.3. Biosorption simultanée de ES (en rouge) et VC (en vert) par la BLG



VI.4.2. Interprétation du phénomène du point de vue cinétique de biosorption

Pour des concentrations équivalentes (5 mg/L), la cinétique de biosorption de l'écarlate solophényl est un peu plus rapide que celle du colorant vert (Figure VI.4). Quand la concentration initiale de ES dans le système binaire est plus grande que celle de VC, sa cinétique de sorption devient un peu plus lente que celle du colorant vert ; ceci peut être expliqué par la compétition qui pourrait avoir lieu entre les molécules ES-VC (Hadj salah, 2012). Dans ces cas (1^{ère} série d'expériences), les rendements de biosorption des deux polluants sont égaux à 100% sauf pour le ES quand il est présent à 15 mg/L dans le mélange.

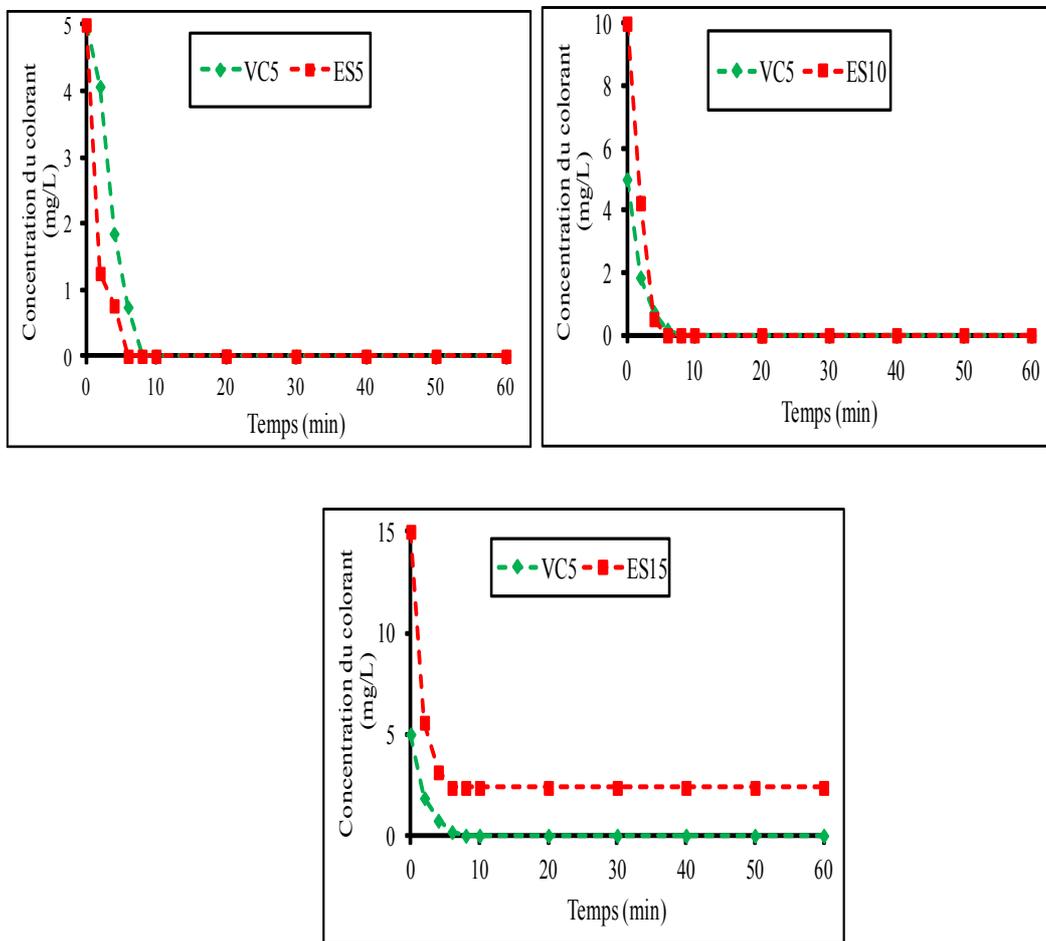


Figure VI.4. Cinétique de biosorption de VC et ES par la BLG en système bi-soluté (1^{ère} série)

Dans la série d'expériences où le VC est concentré à 10 mg/L dans le mélange, la cinétique de biosorption de ES est légèrement plus rapide que celle de VC (Figure VI.5). Le rendement d'élimination de ES est toujours proche de 100% alors que celui de VC



diminue au fur et à mesure que la concentration du deuxième composant augmente dans le système binaire ; il est inférieur à 95% dans le système VC10+ES15.

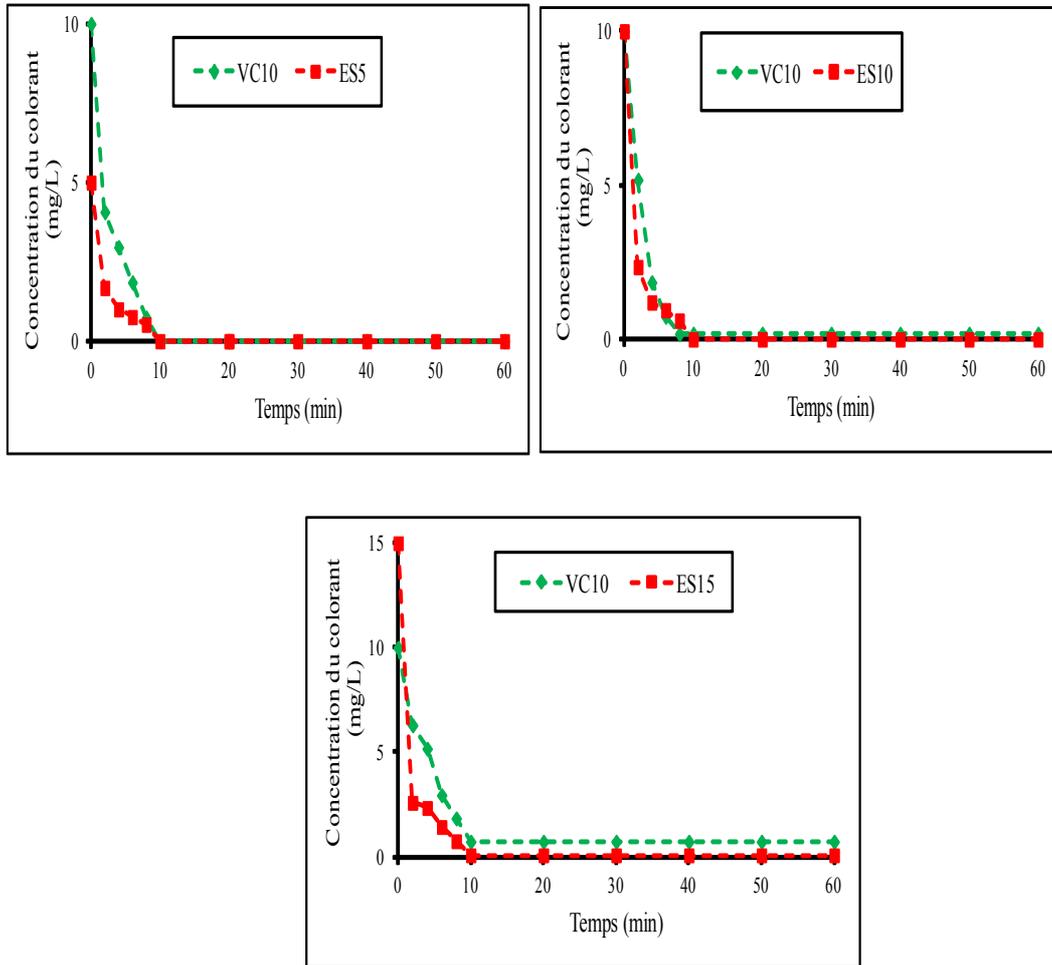


Figure VI.5. Cinétique de biosorption de VC et ES par la BLG en système bi-soluté (2^{ème} série)

La présentation graphique (Figure VI.6) de l'évolution de la concentration résiduelle de VC présent à 15 mg/L dans le mélange montre que sa cinétique de biosorption par la BLG est clairement plus lente que celle de ES. Les rendements de biosorption de ES sont égaux à 100% sauf dans le cas du système VC15+ES15 où l'on note un pourcentage d'élimination de 85%.



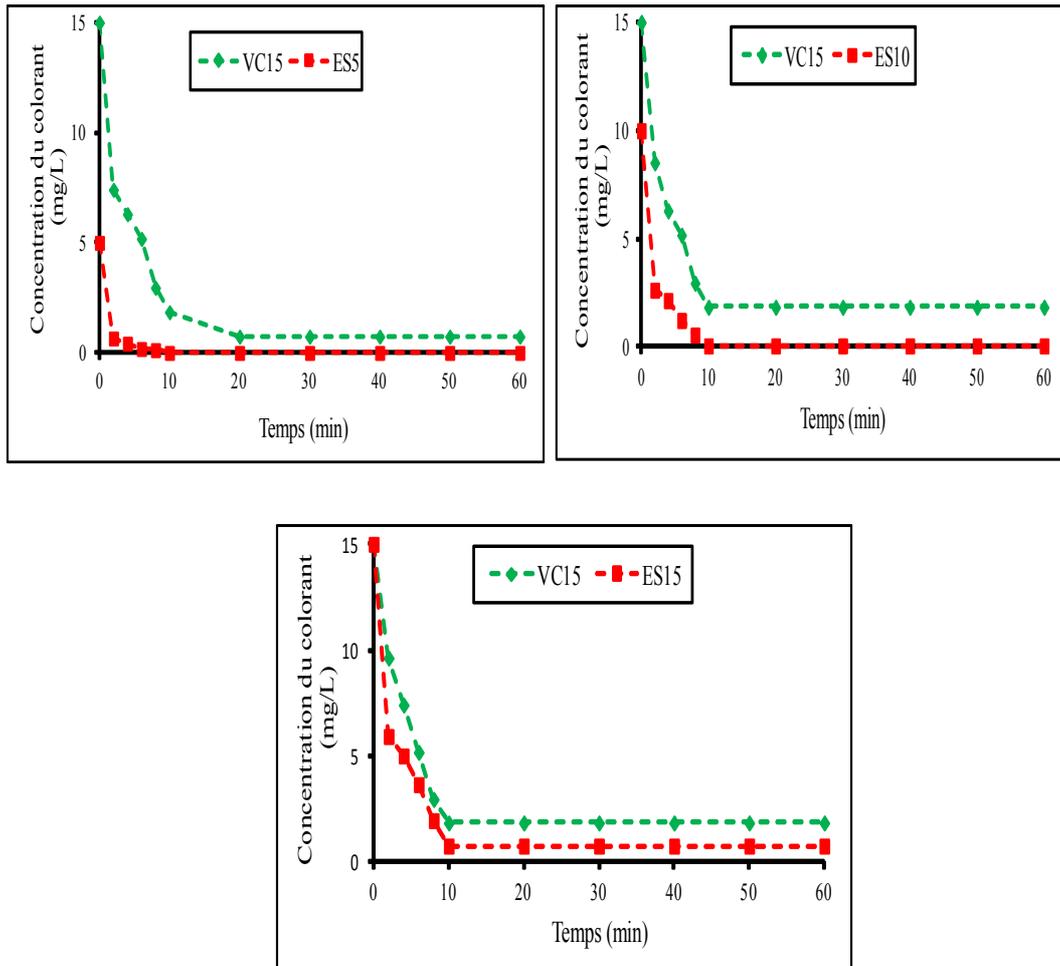


Figure VI.6. Quantité sorbée de VC et ES par la BLG en système bi-soluté (3^{ème} série)

Dans le traitement par biosorption de mélanges, plusieurs constituants sont susceptibles d'être adsorbés à la surface du biosorbant. La capacité de biosorption d'un constituant peut de ce fait être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive. La sélectivité du matériau est alors dans ce cas déterminante. Elle représente l'affinité relative entre le biosorbant et chacun des constituants du mélange.

L'effet compétitif est apparent quand les deux colorants sont présents à des concentrations de 15 mg/L. Cet effet fait diminuer le rendement de biosorption de 15% en moyenne pour les deux composés organiques.

Plusieurs études et travaux expérimentaux ont étudié la biosorption simultanée de composés (organiques ou minéraux) présents dans des systèmes binaires. Ces études ont montré, en général, que la capacité de sorption du biosorbant utilisé en système bi-soluté est inférieure à celle du système à mono-soluté. La sorption du mélange binaire est de type compétitif.



(Breen et al., 1994 ; Ho et al., 2000 ; Apiratikul et al., 2004 ; Besedová et al., 2005 ; Al Degs et al., 2007 ; Farghaly Hassanein, 2011 ; Al Qahtani, 2012).

VI.5. Modélisation de la biosorption simultanée des deux colorants

VI.5.1. Modélisation des cinétiques

Comme pour la biosorption des deux colorants en système mono-soluté, la modélisation des données expérimentales relatives au système bi-soluté est cinétiquement faite à l'aide de quatre modèles à savoir, le pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intraparticulaire. Ce dernier a pour objectif principal d'analyser l'importance de la diffusion des molécules organiques au sein de la BLG. Les données sont appliquées aux équations linéarisées en portant sur l'axe des abscisses le temps de traitement et sur l'axe des ordonnées l'expression spécifique à chaque modèle cinétique (voir chap. III). L'applicabilité d'un modèle est assujettie à l'obtention d'une droite avec un coefficient de détermination (R^2) élevé en plus de la concordance entre les valeurs des données théoriques et celles mesurées expérimentalement. Enfin, la modélisation cinétique permet de prédire la performance du phénomène de biosorption quand il est appliqué à l'échelle industrielle.

Les résultats d'analyse de la concentration de ES et VC ayant été traités par biosorption simultanée et modélisés par les équations cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intraparticulaire sont illustrés sur les Figures A2.1, A2.2, A2.3 et A2.4. Ces figures présentant les neuf mélanges de colorants testés permettent de calculer les paramètres cinétiques illustrés sur les tableaux VI.1, VI.2 et VI.3. A première vue, les valeurs faibles de R^2 ($< 90\%$) obtenus pour certains mélanges de colorants dans la modélisation d'Elovich (Tableau VI.3) indiquent que ce modèle ne peut décrire adéquatement les résultats expérimentaux de biosorption de ES et VC en système bi-soluté. Ainsi, il est inutile d'interpréter les valeurs des constantes spécifiques à ce modèle.

D'un autre côté, les résultats reportés sur le Tableau VI.2 montrent que pour toutes les solutions binaires utilisées dans le présent travail, les coefficients de détermination relatifs au modèle de pseudo-second ordre sont supérieurs à 97% dans le cas du colorant rouge. Parallèlement, en comparant les quantités adsorbées de ce colorant (q_e), on remarque une bonne concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Ceci nous permet de conclure que la biosorption de ES en solution bi-soluté est cinétiquement bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre. Ce dernier suppose une vitesse de



biosorption proportionnelle au carré de la quantité sorbée (Eq. III.22). En ce qui concerne le colorant VC, il semble que sa cinétique est mieux représentée par l'équation mathématique de pseudo-premier ordre étant donné que la corrélation entre $\ln(q_e - q_t)$ et le temps de traitement (Eq. III.20) est satisfaisante ($R^2 > 92\%$). Cette conclusion est appuyée par le fait que les valeurs théoriques de la quantité sorbée de VC sont en accord avec celles évaluées expérimentalement (Tableau VI.1). La plus grande différence entre les deux valeurs (théorique et expérimentale) est de 1,2 mg/g ; elle correspond au mélange ES10+VC10. Ces deux conditions ne sont pas vérifiées dans le cas du modèle de pseudo-second ordre où l'on note de grandes différences entre les valeurs théoriques et expérimentales de q_e lors de la biosorption de VC.

On conclut finalement que les données expérimentales de biosorption des colorants ES et VC présents simultanément dans un mélange binaire sont cinétiquement décrits par les modèles de pseudo-second ordre et pseudo-premier ordre, respectivement. Conformément à ces deux modèles, les constantes de vitesse varient entre 0,42 et 0,058 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour le colorant rouge et entre 0,33 et 0,28 min^{-1} pour le colorant vert.

Par ailleurs, dans le but de mettre en évidence l'importance de la diffusion des molécules organiques au sein de la BLG, les résultats expérimentaux de biosorption simultanée de ES et VC sont modélisés par l'équation de diffusion intraparticulaire (Eq. III.25). Les résultats de la modélisation (Tableau VI.3) montrent que la diffusion intraparticulaire représente une étape limitante de la vitesse de biosorption des deux colorants car la fonction $q_t = f(t^{1/2})$ est linéaire avec des valeurs des coefficients de détermination satisfaisantes (à l'exception de deux cas relatifs à VC présent dans les mélanges ES10+VC5 et ES15+VC5 pour lesquels R^2 est faible). En plus, cette diffusion n'est pas la seule étape limitante de l'opération de biosorption puisque la constante C (dans l'équation III.24) est non nulle. Ainsi, on peut dire que la vitesse globale de biosorption de ES et VC présents simultanément dans une solution aqueuse est contrôlée par plusieurs étapes à savoir, la diffusion intraparticulaire et probablement la diffusion externe pendant laquelle les molécules doivent franchir la couche limite entourant chaque particule du biosorbant pour parvenir à la surface de cette même particule.



Tableau VI.1. Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre de biosorption de ES et VC présents en système bi-soluté

	k_1 (min ⁻¹)	q_{ecal} (mg/g)	q_{eexp} (mg/g)	R^2 (-)
ES5+VC5	0,480	2,223	2,595	0,928
	0,332	3,146	2,595	<u>0,948</u>
ES5+VC10	0,482	1,876	2,595	0,977
	0,299	4,604	4,500	<u>0,970</u>
ES5+VC15	0,717	1,889	2,595	0,955
	0,272	6,147	6,020	<u>0,928</u>
ES10+VC5	0,754	6,475	6,650	0,951
	0,550	2,779	2,610	<u>0,991</u>
ES10+VC10	0,551	3,522	5,000	0,944
	0,499	6,123	4,910	<u>0,984</u>
ES10+VC15	0,409	3,651	4,965	0,923
	0,302	6,613	6,575	<u>0,993</u>
ES15+VC5	0,699	6,385	6,320	0,999
	0,550	2,779	2,610	<u>0,991</u>
ES15+VC10	0,340	4,660	7,456	0,879
	0,258	4,978	4,630	<u>0,971</u>
ES15+VC15	0,197	5,414	7,120	0,851
	0,289	7,352	6,575	<u>0,947</u>

*Les valeurs en gras correspondent aux constantes cinétiques de ES ; celles écrites en normale se rapportent au colorant VC.



Tableau VI.2. Paramètres cinétiques de pseudo-second ordre de biosorption de ES et VC présents en système bi-soluté

	$k_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$q_{\text{ecal}} (\text{mg g}^{-1})$	$q_{\text{exp}}(\text{mg g}^{-1})$	$R^2 (-)$
ES5+VC5	0,420	2,525	2,595	<u>0,993</u>
	0,172	2,495	2,595	0,995
ES5+VC10	0,376	2,660	2,595	<u>0,999</u>
	0,162	2,331	4,500	0,983
ES5+VC15	0,152	2,558	2,595	<u>0,999</u>
	0,119	2,604	6,020	0,949
ES10+VC5	0,311	6,775	6,650	<u>0,973</u>
	0,267	1,828	2,610	0,998
ES10+VC10	0,205	5,051	5,000	<u>0,999</u>
	0,125	2,222	4,910	0,981
ES10+VC15	0,149	5,263	4,965	<u>0,991</u>
	0,110	2,320	6,575	0,992
ES15+VC5	0,107	6,897	6,320	<u>0,997</u>
	0,311	1,828	2,610	0,998
ES15+VC10	0,102	7,937	7,456	<u>0,995</u>
	0,136	1,026	4,630	0,990
ES15+VC15	0,058	7,197	7,120	<u>0,995</u>
	0,091	6,597	6,575	0,966

*Les valeurs en gras correspondent aux constantes cinétiques de ES ; celles écrites en normal se rapportent au colorant VC.



Tableau VI.3. Paramètres cinétiques de biosorption de VC et ES présents en système bi-soluté- Modèles d'Elovich et diffusion intraparticulaire

	Modèle d'Elovich		Modèle de diffusion intraparticulaire			
	β (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	α (g mg ⁻¹)	R ² (-)	k _{i,d} (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	C (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	R ² (-)
ES5+VC5	1,555	0,545	0,926	1,067	0,130	0,962
	0,235	1,300	0,988	0,595	0,000	0,920
ES5+VC10	2,027	0,200	0,980	0,804	0,205	0,930
	1,942	1,269	0,965	1,555	0,292	0,977
ES5+VC15	1,388	0,414	0,991	0,871	0,345	0,849
	2,292	1,719	0,897	2,011	0,300	0,977
ES10+VC5	2,382	1,577	0,859	2,020	0,272	0,973
	0,377	1,204	0,896	0,956	0,148	0,698
ES10+VC10	3,442	0,617	0,967	1,686	0,557	0,889
	1,514	1,630	0,943	1,680	0,183	0,964
ES10+VC15	3,074	0,738	0,919	1,653	0,464	0,917
	1,669	2,096	0,989	2,099	0,127	0,996
ES15+VC5	4,241	1,017	0,859	2,034	0,915	0,873
	0,377	1,204	0,896	0,956	0,148	0,698
ES15+VC10	5,486	0,781	0,883	2,250	1,201	0,845
	0,380	1,766	0,949	1,467	0,000	0,986
ES15+VC15	3,219	1,404	0,740	2,057	0,550	0,932
	0,723	2,467	0,970	2,104	0,000	0,994

*Les valeurs en gras correspondent aux constantes cinétiques de ES ; celles écrites en normal se rapportent au colorant VC.



VI.5.2. Modélisation des équilibres

a) Isotherme modifiée de Freundlich

Pour la modélisation des isothermes d'adsorption de mélanges des colorants, l'équation de Freundlich pour n espèces est utilisée (Eq. III.18). Dans le cas du système binaire formé de ES et VC, l'équation modifiée de Freundlich s'écrit donc :

$$q_{ES,e} = k_{fES} C_{ES,e} (C_{ES,e} + a_{1,2} C_{VC,e})^{\frac{1}{1-n_{ES}}} \quad (VI.4)$$

$$q_{VC,e} = k_{fVC} C_{VC,e} (C_{VC,e} + a_{2,1} C_{ES,e})^{\frac{1}{1-n_{VC}}} \quad (VI.5)$$

$q_{ES,e}$ est la quantité sorbée de ES en présence de VC,

$q_{VC,e}$ est la quantité sorbée de VC en présence de ES,

k_{fES} et n_{ES} sont les constantes de Freundlich de ES pour le système mono-soluté,

k_{fVC} et n_{VC} sont les constantes de Freundlich de VC pour le système mono-soluté,

$C_{ES,e}$ et $C_{VC,e}$ sont les concentrations à l'équilibre ES et VC respectivement,

$a_{1,2}$ est le coefficient de compétition de ES en présence de VC,

$a_{2,1}$ est le coefficient de compétition de VC en présence de ES.

Dans la suite de la modélisation et pour une question de simplicité et de clarté, les indices ES et VC seront respectivement notés 1 et 2. Ainsi, l'application des isothermes de l'équation modifiée de Freundlich aux données expérimentales de biosorption simultanée de ES et VC nous fait aboutir aux formes linéaires suivantes (Yeddou et al., 2013):

$$\frac{C_1}{C_2} = \left[\frac{\beta_1}{C_2} \right] - a_{1,2}$$

$$\frac{C_2}{C_1} = \left[\frac{\beta_2}{C_1} \right] - a_{2,1}$$

Avec : $\beta_1 = \left(\frac{k_{f1} C_1}{q_{1,e}} \right)^{1/(1-n_1)}$ et $\beta_2 = \left(\frac{k_{f2} C_2}{q_{2,e}} \right)^{1/(1-n_2)}$

La représentation graphique de $\frac{C_1}{C_2} = f\left(\frac{\beta_1}{C_2}\right)$ et $\frac{C_2}{C_1} = f\left(\frac{\beta_2}{C_1}\right)$ permet de déterminer les coefficients $a_{1,2}$ et $a_{2,1}$, respectivement à partir des ordonnées à l'origine (Figure VI.7).



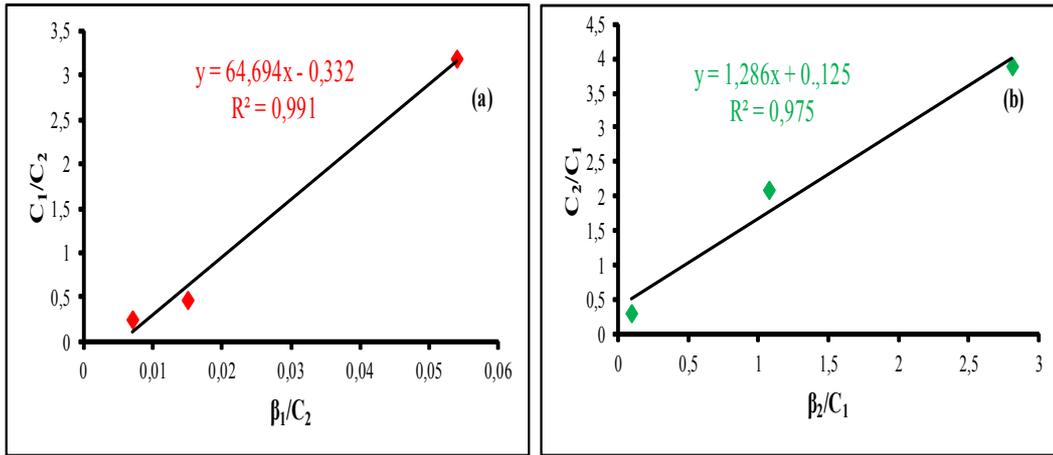


Figure VI.7. Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation modifiée de Freundlich de (a) ES et (b) VC.

La Figure VI.7 illustrant les données expérimentales de biosorption simultanée de ES et VC montre une variation linéaire des deux fonctions déduites de l'équation de Freundlich modifiée. L'exploitation de ces résultats illustrés sur le Tableau VI.5 révèle que le modèle de Freundlich modifié décrit bien le processus de sorption des deux colorants présents en mélange étant donné que les coefficients de détermination R^2 admettent des valeurs élevées égales à 0,971 et 0,991 respectivement pour VC et ES. Parallèlement, les coefficients de compétition rendant compte de l'affinité des molécules du soluté vis-à-vis du biosorbant sont égaux à 0,332 et 0,125 respectivement pour ES et VC. A l'issue de ces observations, on peut conclure que l'écarlate solophényl a plus d'affinité pour la biomasse BLG que le vert cibacron puisque son coefficient de compétition est plus élevé (Erias, 2008).

Tableau VI.4. Paramètres de l'équation modifiée de Freundlich pour la sorption de ES et VC en système binaire

	n (-)	k_f^*	$R^2(-)$	$a_{1,2} (-)$	$a_{2,1} (-)$
VC	0,315	3,14	0,975	-	0,125
ES	0,552	1,66	0,991	0,332	-

* k_f a pour unité $(\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$.

Plusieurs travaux expérimentaux ont montré que l'équation modifiée de Freundlich décrit bien, en général, la relation d'équilibre entre les solutés présents en mélange et le matériau utilisé comme sorbant. Bekkouche et al., (2012) ont effectué des expériences pour étudier



l'adsorption compétitive du phénol et de quatre ions de métaux lourds (Zn, Fe, Cd et Cu) sur le dioxyde de titane (Degussa P25). Leurs résultats ont montré que le phénol a plus d'affinité avec le dioxyde de titane que les ions métalliques, puisque son coefficient de compétition est le plus élevé. Dans l'étude de [Yesuf et al. \(2008\)](#) portant sur l'adsorption compétitive de trois colorants organiques, les auteurs ont pu démontrer que la valeur du coefficient de compétition du bleu de méthylène déterminé par l'équation modifiée de Freundlich est plus élevée que celles du vert malachite et de la rhodamine B.

b) Isotherme modifiée de Langmuir

La description de l'effet de la concentration initiale du colorant vert cibacron sur la quantité sorbée à une concentration initiale fixe du deuxième colorant présent en mélange (écarlate solophényl) est modélisée en utilisant l'équation modifiée de Langmuir (III.15). Les données expérimentales de biosorption simultanée des deux colorants révèlent que l'équation modifiée de Langmuir n'est pas applicable dans ce cas, puisque les valeurs sont très proches (valeurs non reportées dans le présent document).

VI.6. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre était d'étudier la biosorption simultanée de l'écarlate solophényl et du vert cibacron sur la biomasse sèche de *lemna gibba* pour des valeurs de concentrations initiales comprises entre 5 et 15 mg/L. La méthodologie adoptée concernait la comparaison de la capacité de sorption de la BLG pour chaque colorant ainsi que l'interprétation cinétique du phénomène. L'effet compétitif d'un colorant en présence de l'autre est également étudié par la détermination des coefficients de compétition. À l'issue de ces résultats, nous pouvons conclure que :

1. Le rendement de biosorption des deux colorants est proche de 100% lorsqu'ils sont présents dans le mélange à des concentrations initiales de 5 et 10 mg/L.
2. L'effet compétitif apparaît quand les deux polluants sont à des concentrations de 15 mg/L. Cet effet induit une diminution dans le rendement de biosorption de 15% environ. Par ailleurs, le rendement de biosorption de l'écarlate solophényl reste un peu plus élevé que celui du colorant vert.



3. L'étude cinétique de la biosorption simultanée de ES et VC révèle que le colorant rouge est en général biosorbé plus rapidement que le vert. En outre, la modélisation de cette cinétique est bien décrite avec le modèle de pseudo-second ordre.
4. L'isotherme modifiée de Freundlich décrit bien le processus de sorption simultanée des deux colorants avec des coefficients de déterminations égaux à 0,975 et 0,991 pour ES et VC, respectivement.
5. Enfin, l'écarlate solophényl a plus d'affinité avec la BLG que le vert cibacron, puisque son coefficient de compétition est plus élevé.

VI.7. Références bibliographiques

- Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N., Walker G.M., **2007**. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multi solutes systems. *Chem. Eng. J.*, 128: 163–167.
- Al-Qahtani K.M., **2012**. Biosorption of binary mixtures of heavy metals by *Medicago Sativa*. *World Applied Sci. J.*, 16 (3): 465-473.
- Apiratikul R., Marhaba T.F., Wattanachira S., Pavasant P., **2004**. Biosorption of binary mixtures of heavy metals by green macro alga, *Caulerpa lentillifera*. *Environ. Hazard. Manag.*, 26(Suppl. 1).
- Bekkouche S., Baup S., Bouhelassa M., Molina-Boisseau S., Pétrier C., **2012**. Competitive adsorption of phenol and heavy metal ions onto titanium dioxide (Degussa P25). *Desal. Water Treat.*, (37):364–372.
- Besedová E., Bobok D., **2005**. Single-component and binary adsorption Equilibrium of 1,2 Dichloroethane and 1,2 Dichloropropane on activated carbon. *Petrol. Coal*, 47(2): 47-54.
- Breen C., Rock B., **1994**. The competitive adsorption of methylene Blue on to montmorillonite from binary solution with Thioflavin T, Proflavine and Acridine yellow. Steady-state and dynamic studies. *Clay Minerals*, 29:179-189.
- Daneshvar, E., Kousha, M., Sohrabi, M.S., Khataee, A., Converti, A., **2012**. Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *J. Chem. Eng.*, 195-196: 297-306.



- Elif S., **2005**. Interpretation of sorption kinetics for mixtures of reactive dyes on wool. Turk J. Chem., 29: 617-625.
- Erias Emna, **2011**. Réactivité de surface d'argiles naturelles-étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France, 190 pages.
- Farghaly Hassanein T., **2011**. Utilization of agro-lignocellulosic materials for the removal of basic dyes from aqueous solutions. Thèse de Doctorat, Université de Sofia, Bulgarie, 132 pages.
- Ghaedi, M., Hajati, S., Barazesh, B., Karimi, F., Ghezalbash, G., **2013**. Saccharomyces cerevisiae for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant green and Methylene blue. J. Indus. Eng. Chem., 19 (1) : 227-233.
- Hadjsalah N., **2012**. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine, Algérie, 169 pages.
- Ho Y.S., McKay G., **2000**. Correlative biosorption equilibrium model for a binary batch system. Chem. Eng. Sci., 55 : 817-825.
- Mesplede J., Randon J., **2004**. 100 manipulations de chimie générale et analytique. Edition Bréal.
- Remenárová L., Pipíška M., Horník M., Augustín J., **2009**. Biosorption of cationic dyes BY1, BY2 and BG4 by moss *Rhytidiadelphus squarrosus* from binary solutions. Nova Biotechnol., 10: 239-247.
- Yeddou N., Hamadi A., Kaddour S., Bensaadi Z., Bensmaili A., **2013**. Biosorption behavior of Basic Red 46 and Violet 3 by dead *pleurotus mutilus* from single and multicomponent systems. Chemistry Journal : 1-12.
- Yesuf J.N., DeVantier B.A., Chevalier L.R., **2008**. Bisolute Equilibrium Studies for the Sorption of Basic Dyes on GAC from Almond Shells: A Nonlinear Approach. Water Air Soil Pollut., 8 : 387-393.



Conclusion générale

Conclusion générale

La présente étude avait pour objectif principal le traitement des eaux chargées en colorants textiles par une biomasse végétale issue de lentilles d'eau de type *Lemna gibba*. A cet effet, les deux colorants Ecarlate Solophényl BNLE (ES) et Vert Cibacron (VC) fréquemment utilisés dans l'industrie textile algérienne ont été sélectionnés pour élaborer le procédé de biosorption en mode batch. La biomasse sèche de *L. gibba* (BLG) est utilisée à l'état natif c'est-à-dire sans prétraitements chimique, physique ou thermique préalables.

La première étape du travail consistait en une synthèse bibliographique, non exhaustive, relative aux colorants textiles, au phénomène de biosorption et aux biosorbants couramment utilisés dans le traitement par biosorption des effluents industriels. La deuxième partie de l'étude avait pour but la mise en œuvre des essais expérimentaux de biosorption de ES et VC présents en système mono-soluté puis en système bi-soluté. La caractérisation de la BLG par différentes techniques (chimiques et spectroscopiques) faisait également partie des objectifs de ce travail expérimental.

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus, la caractérisation du matériau végétal a révélé que la BLG développait une surface spécifique de 305,08 m²/g et possédait une masse volumique apparente égale à 0,128 g/cm³. L'analyse par spectroscopie IR-TF a mis en évidence la présence de groupements fonctionnels de type C-H, O-H et O-C au niveau de la surface du biosorbant. Parallèlement, le dosage de Boehm a montré l'existence de fonctions oxygénées acides (carboxyliques et lactones) et basiques. Le point de charge nulle (PCN) de la BLG égal à 4,6 a été évalué par la technique électrochimique de dosage acido-basique.

Les expériences d'optimisation de la biosorption mono-soluté menées en batch ont montré que la rétention des deux colorants est rapide ; l'équilibre est atteint au bout de 20 et 30 min pour ES et VC, respectivement. L'étude de l'effet de la concentration initiale du polluant a montré une dépendance entre la quantité de colorant sorbée et sa concentration initiale dans la solution contaminée. Dans le cas particulier des faibles concentrations (5 - 15 mg/L), les taux de biosorption variaient de 100 à 76% et de 91 à 47% respectivement pour ES et VC. La BLG est donc plus efficace à l'élimination des colorants présents à faible concentration dans un milieu contaminé.



L'effet de la dose de biomasse, température et vitesse d'agitation a été étudié ; les résultats obtenus ont révélé que le maximum d'abattement du polluant est obtenu pour une dose de 2 g/L, une température de 20 °C et une vitesse d'agitation de 200 tr/min. Les mêmes essais d'optimisation du procédé en système mono-soluté ont montré que le pH initial de la solution influait sur l'opération d'élimination des deux colorants ; ainsi, la valeur de 1 s'est avérée optimale pour une biosorption maximale de ES et VC par la BLG.

La modélisation mathématique du présent procédé a conduit à la conclusion que le modèle d'adsorption développé par Langmuir et celui de Dubinin-Radushkevich (D-R) semblaient être les plus appropriés pour décrire les données expérimentales d'élimination des colorants ES et VC, respectivement. Cinétiquement, la modélisation a montré que le modèle de pseudo-second ordre représentait mieux l'évolution de la quantité sorbée du polluant (ES ou VC) avec le temps. Enfin, l'étude thermodynamique réalisée dans le but d'analyser l'effet thermique sur l'opération de biosorption a révélé que le phénomène en question est exothermique et spontané ($\Delta G^\circ < 0$) ; une affinité entre la BLG et les molécules des deux polluants pourrait exister.

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface et pour mieux comprendre le mécanisme de rétention des deux colorants rouge et vert sur la BLG, la structure de cette dernière a été analysée par spectroscopie IR-TF avant et après biosorption des deux polluants. Les spectres obtenus ont révélé que les groupements fonctionnels C-H (alcanes), O-H (acides carboxyliques et dérivés), O-C (acides carboxyliques) et O-H (alcools) jouent un rôle très important dans la fixation de ces polluants sur la surface de la biomasse.

Pour s'approcher du cas réel, nous avons étudié la biosorption simultanée des deux colorants présents en système bi-soluté par la biomasse sèche de *Lemna gibba* pour des valeurs de concentrations initiales comprises entre 5 et 15 mg/L. Les résultats obtenus ont montré que l'effet compétitif n'est observé que lorsque les deux polluants sont présents à des concentrations de 15 mg/L. Cet effet induisait une diminution dans le rendement de biosorption de 15% environ. Par ailleurs, le rendement de biosorption de l'écarlate solophényl restait un peu plus élevé que celui du colorant vert. L'étude cinétique de la biosorption simultanée de ES et VC a révélé que le colorant rouge est en général biosorbé plus rapidement que le vert. En outre, la modélisation de cette cinétique est bien décrite avec le modèle de pseudo-second ordre. En ce qui concerne la modélisation des équilibres,



il s'est avéré que l'isotherme modifiée de Freundlich décrivait bien le processus de sorption simultanée des deux colorants avec des coefficients de déterminations égaux à 0,975 et 0,991 pour ES et VC, respectivement. On peut donc dire, à l'issue des données fournies par l'étude de la biosorption simultanée des deux colorants que l'écarlate solophényl a plus d'affinité avec la BLG que le vert cibacron, puisque son coefficient de compétition est plus élevé.

En conclusion, on peut dire que le biosorbant sélectionné (BLG) dans le présent projet s'est montré efficace à la biosorption (en système mono et bi-soluté) des deux polluants de l'industrie textile à savoir l'écarlate solophényl et le vert cibacron. Cette efficacité est plus marquée dans le cas des faibles concentrations. La biomasse des lentilles d'eau, plantes aquatiques envahissantes, pourrait être un outil intéressant dans les procédés de dépollution des effluents colorés du textile, particulièrement au cours des étapes d'affinage.

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et même à la potabilisation des eaux. Elle pourrait être complétée et améliorée en essayant éventuellement de :

- Améliorer la capacité de sorption de la BLG vis-à-vis des deux colorants étudiés par des prétraitements chimiques (activation chimique par des acides, des bases et des solvants organiques), physiques (broyage) ou thermiques (calcination) ;
- Examiner l'effet de différents sels, susceptibles d'être présents dans un effluent industriel, sur la biosorption des deux polluants ;
- Etudier la biosorption de l'écarlate solophényl et du vert cibacron par la BLG en mode dynamique (traitement en continu);
- Penser au devenir des biosorbants chargés en polluants organiques et à un éventuel traitement;
- Etudier la biosorption d'autres polluants organiques (colorants textiles, phénols, détergents, pesticides, produits pharmaceutiques, hydrocarbures, etc.) ou bien inorganiques (métaux lourds, nitrates, phosphates) par la biomasse des lentilles d'eau.



Annexes

Annexe 1. Modélisation de la biosorption avec les isothermes d'adsorption

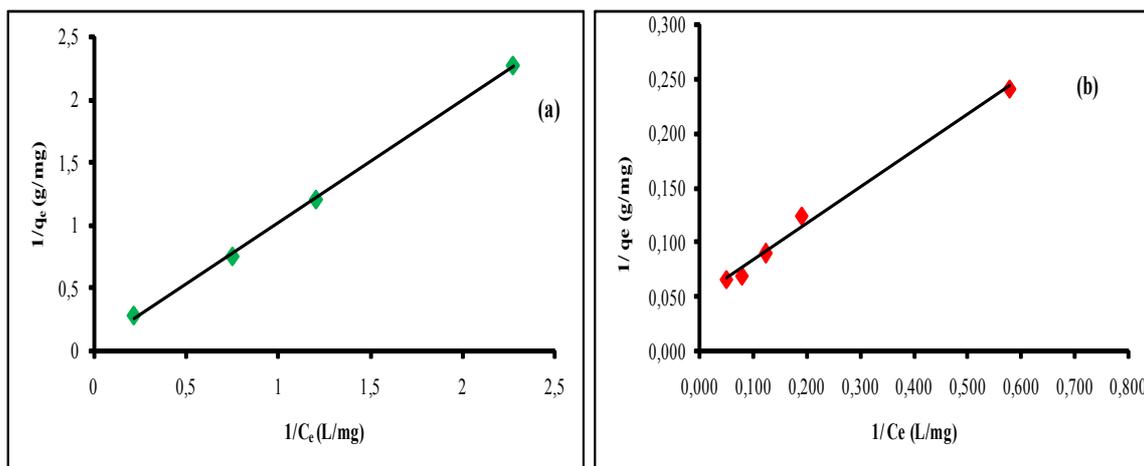


Figure A1.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de (a) VC et (b) ES par l'équation de Langmuir

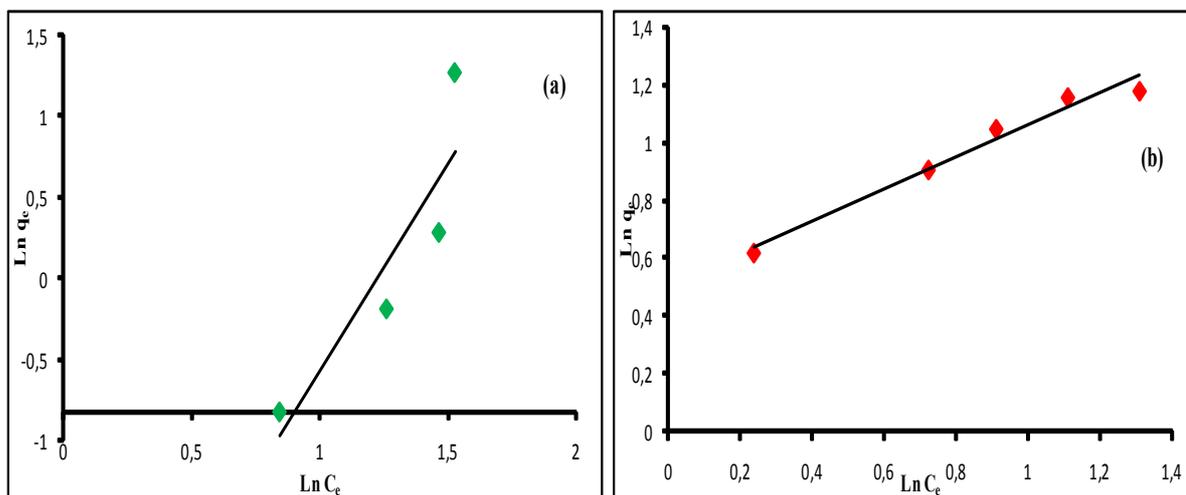


Figure A1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption de (a) VC et (b) ES par l'équation de Freundlich

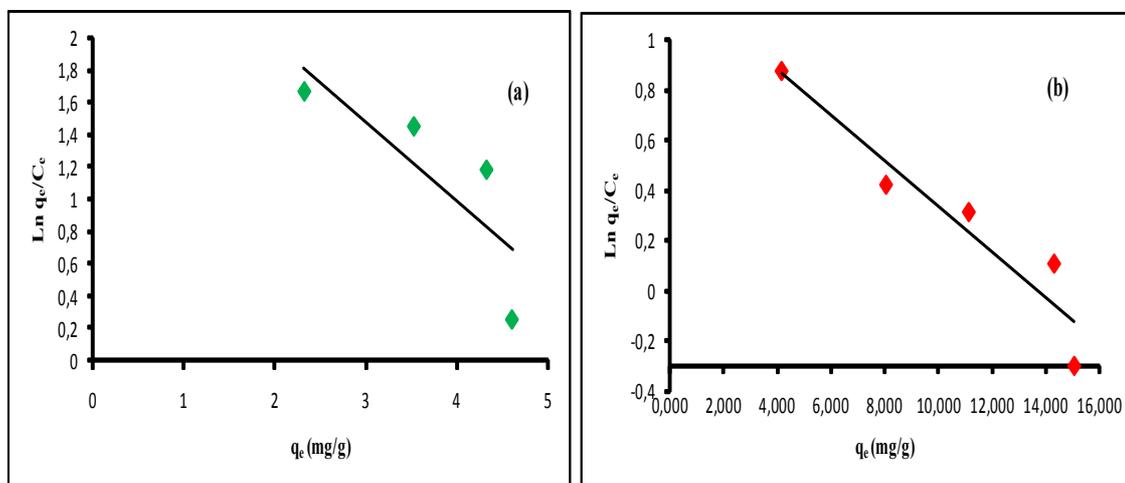


Figure A1.3. Modélisation des isothermes d'adsorption de (a) VC et (b) ES par l'équation d'Elovich



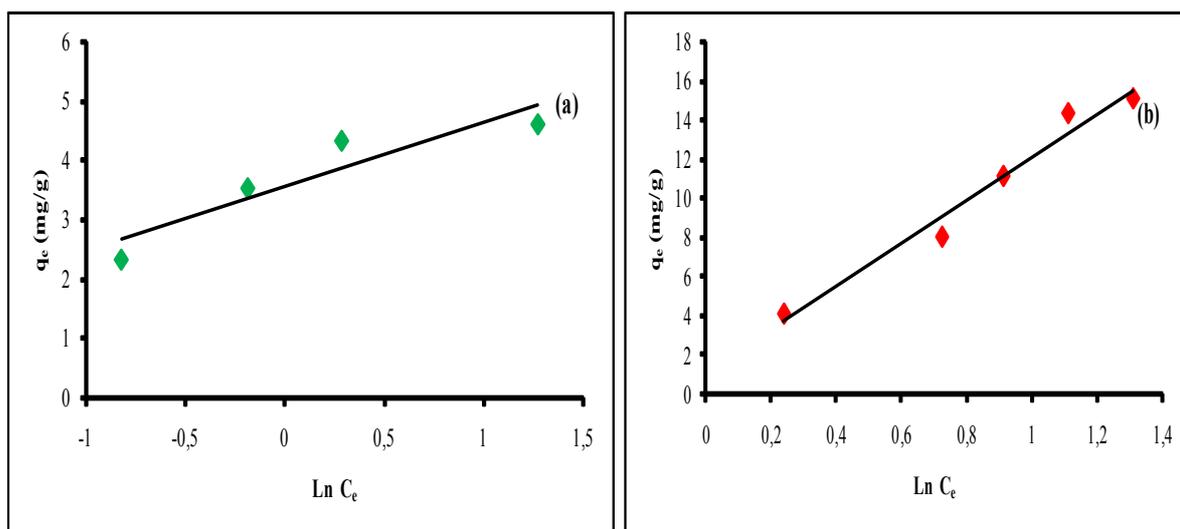


Figure A1.4. Modélisation des isothermes d'adsorption de (a) VC et (b) ES par l'équation de Temkin

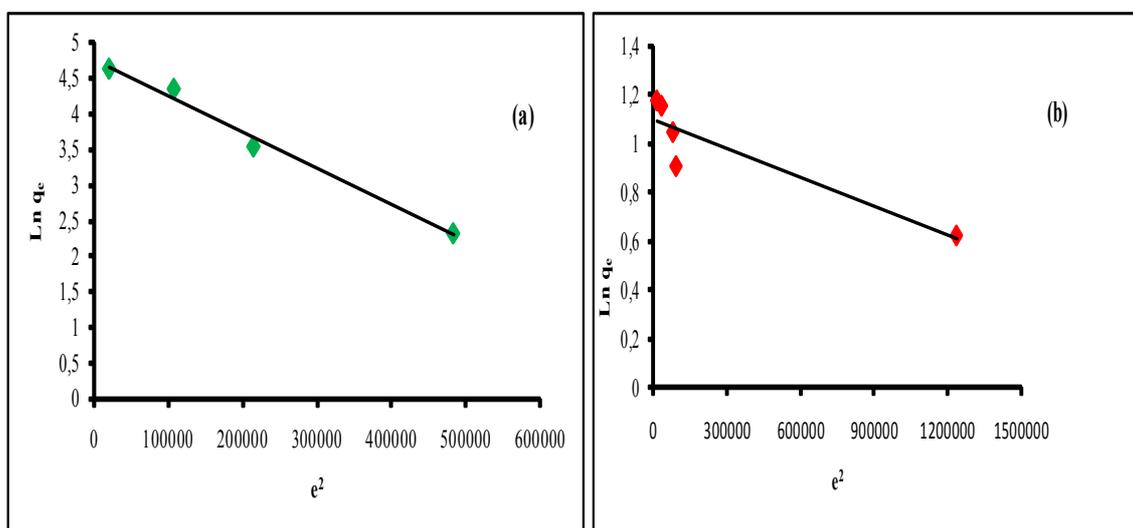


Figure A1.5. Modélisation des isothermes d'adsorption de (a) VC et (b) ES par l'équation de D-R



Annexe 2. Modélisation de la biosorption simultanée avec les modèles cinétiques

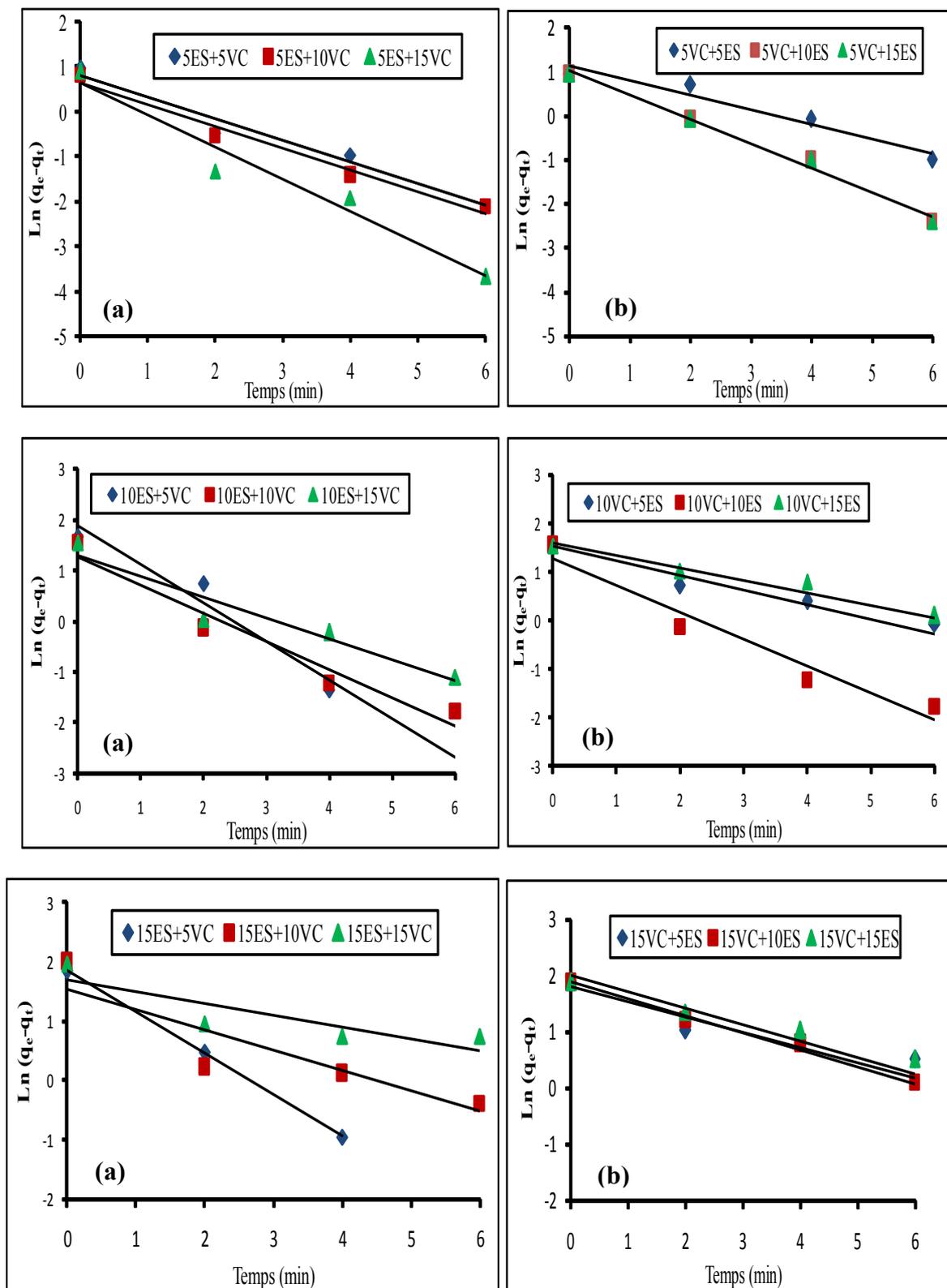


Figure A2.1. Cinétique de biosorption de pseudo-premier ordre de (a) ES et (b) VC en système bi-soluté. La composition des mélanges est indiquée en haut de chaque figure.



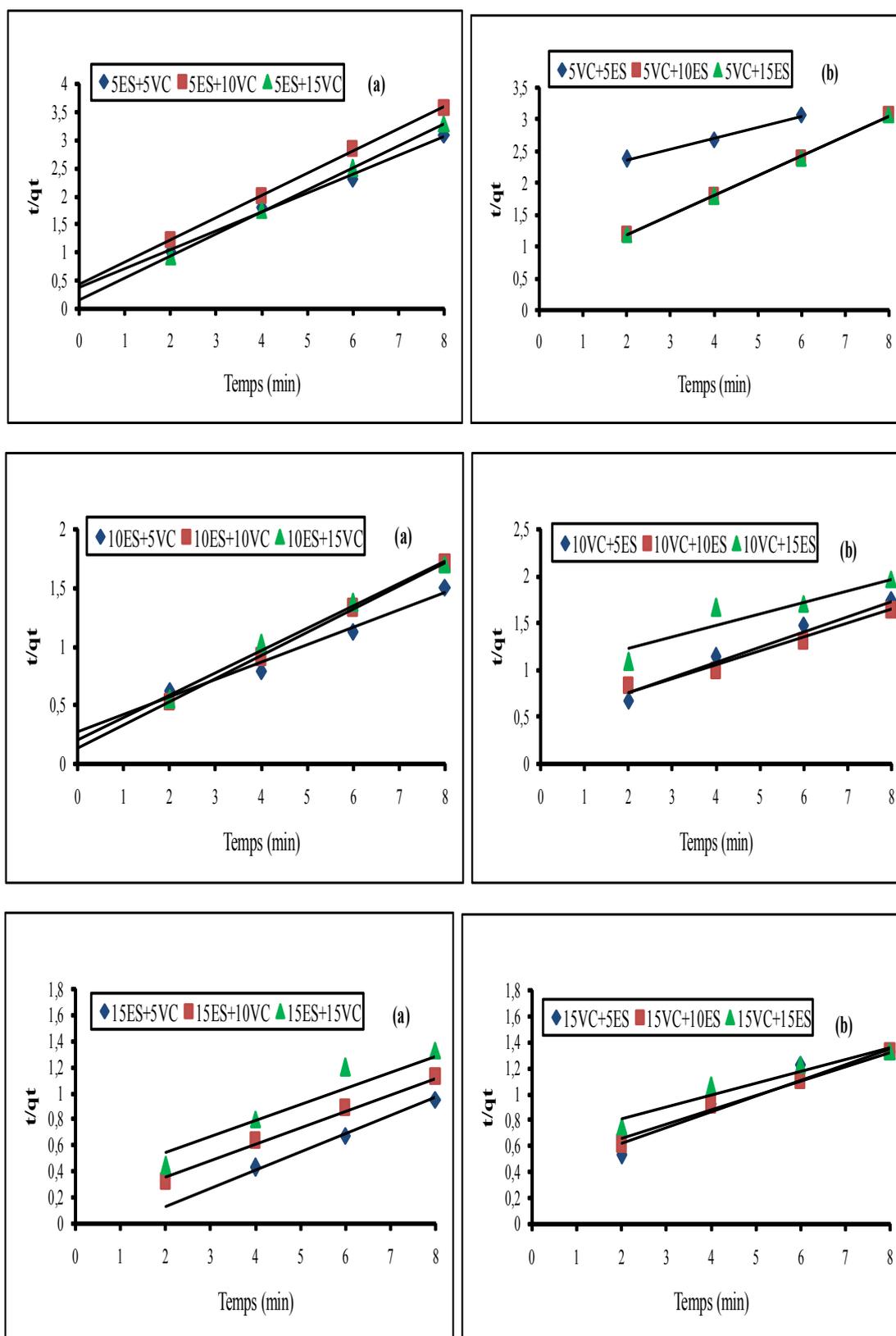


Figure A2.2. Cinétique de biosorption de pseudo-second ordre de (a) ES et (b) VC en système bi-soluté. La composition des mélanges est indiquée en haut de chaque figure.



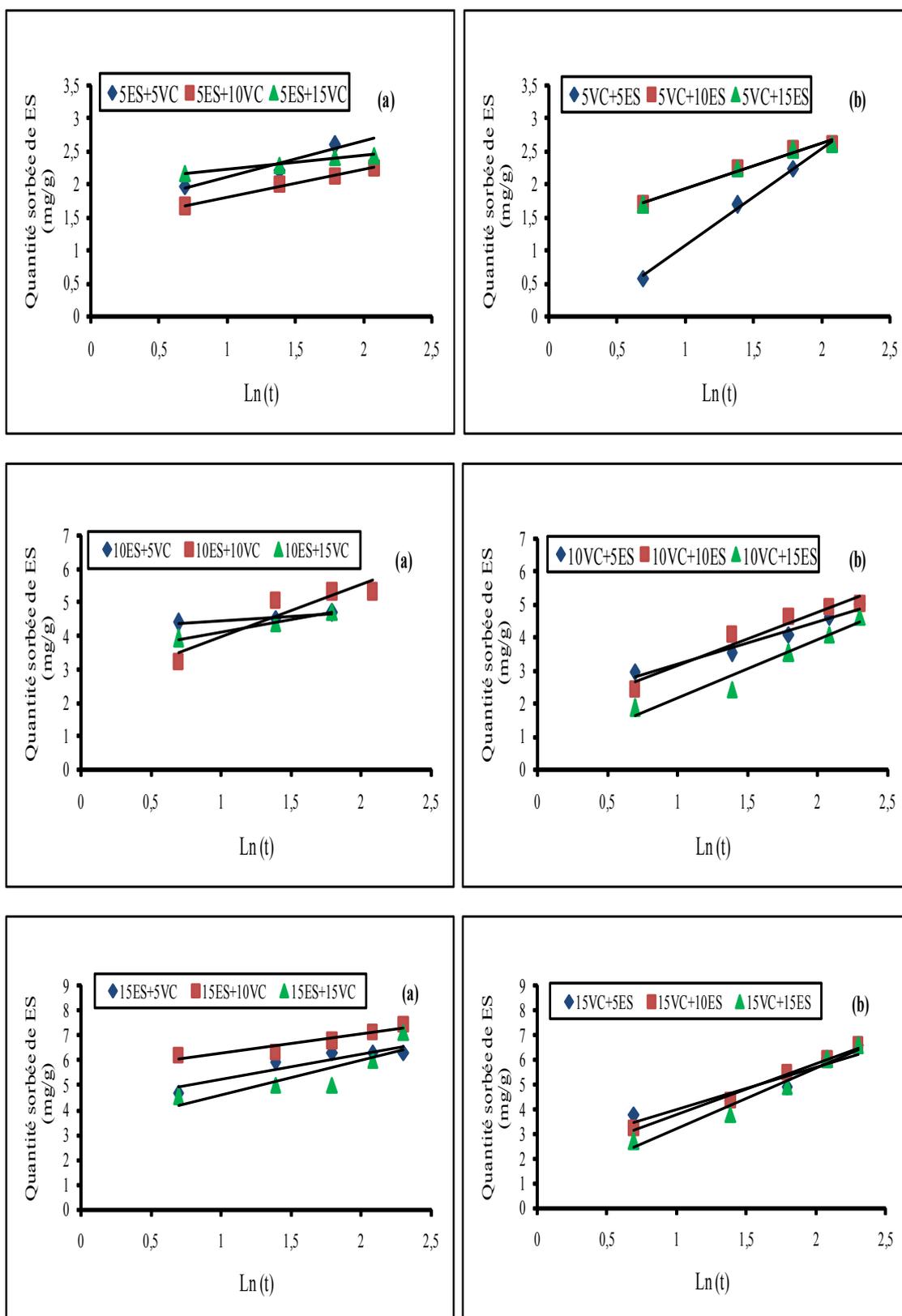


Figure A2.3. Cinétique de biosorption d'Elovich de (a) ES et (b) VC en système bi-soluté.
La composition des mélanges est indiquée en haut de chaque figure.



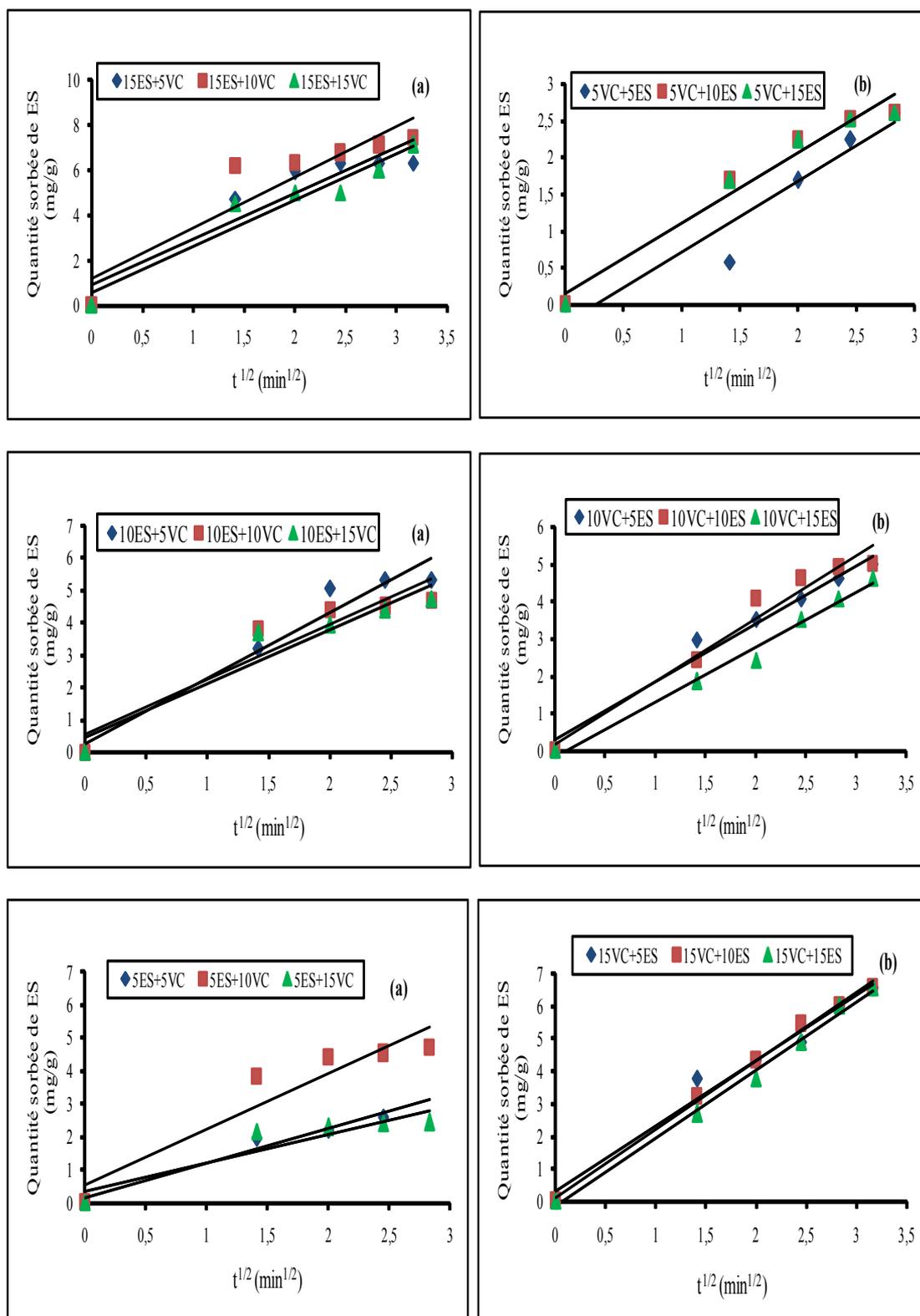


Figure A2.4. Cinétique de biosorption de diffusion intraparticulaire de(a) ES et(b) VC en système bi-soluté. La composition des mélanges est indiquée en haut de chaque figure.



Annexe 3. Liste des sigles et abréviations

Abs :	Absorbance (-)
A_m :	Surface moléculaire du BM (\AA^2)
BLG :	Biomasse de <i>Lemna gibba</i>
C_e :	Concentration du soluté à l'équilibre (mg L^{-1})
DR-89:	Direct Red 89
ES :	Ecarlate Solophényl BNLE
I_0 :	Intensité du faisceau incident
I :	Intensité du faisceau émergent
IR-TF :	Infra Rouge à Transformée de Fourier
K_E :	Constante d'Elovich (L mg^{-1})
K_{di} :	Constante de la vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
K_F :	Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)
K_L :	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L mg^{-1})
K_T :	Constantes de Temkin (L mg^{-1})
L :	Epaisseur de la cuve (1 cm)
M	Masse du sorbant (mg)
M_{BM} :	Masse molaire de BM (g/mol)
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
PCN :	point de charge nulle
R :	Constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
RG-12:	Reactive Green 12
T :	Température (K)
V :	Volume réactionnel (L)
VC:	Vert Cibacron
a_{ij} :	Coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j
b_T :	Constante de Temkin (J mol^{-1})
d :	Distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (\AA)
n :	Paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption (-)
n_i :	Paramètre d'isotherme de Freundlich de l'espèce i.
q_e :	Capacité de biosorption à l'équilibre (mg g^{-1})
q_{max} :	Capacité d'adsorption maximale (mg g^{-1})
q_t :	Capacité de biosorption à l'instant t (mg g^{-1})
α :	Vitesse initiale de sorption ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
β_{D-R} :	Constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)
β_E :	Constante de désorption (g/mg)
λ_c :	Longueur d'onde (nm)
λ_{max} :	Longueurs d'onde maximale (nm)
ε :	Coefficient d'absorption molaire



Annexe 4. Liste des figures

Figure I.1.	Structure d'un colorant mono- azoïque	17
Figure I.2.	Structure d'un colorant anthraquinonique	18
Figure I.3.	Structure d'un colorant indigoïde	18
Figure I.4.	Structure d'un colorant Phtalocyanines.....	18
Figure I.5.	Structure d'un colorant à mordant.....	19
Figure I.6.	Structure d'un colorant anionique.....	19
Figure I.7.	Structure d'un colorant cationique	19
Figure I.8.	Structure d'un colorant réactif	20
Figure I.9.	Structure d'un colorant de cuve	20
Figure I.10.	Structure d'un colorant direct	20
Figure I.11.	Structure d'un colorant azoïque insoluble	20
Figure I.12.	Structure d'un pigment.....	21
Figure II.1.	Structure du monomère de a) chitosane et b) chitine.....	37
Figure II.2.	Différents mécanismes de biosorption.....	38
FigureIII.1.	Classification des isothermes d'adsorption	46
Figure IV.1.	Milieu de prélèvement de l'espèce <i>L. gibba</i> (El-Tarf, Algérie).....	59
FigureIV.2.	Structure chimique des colorants : (a) Ecarlate solophénylet (b) Vert cibacron	61
Figure IV.3.	Schéma de principe du spectrophotomètre.....	62
Figure IV.4.	Schéma du principe du spectromètre à transformée de Fourier.....	64
Figure IV.5.	Schéma de principe de microscope électronique à balayage.....	66
Figure V.6.	Dispositif expérimental pour l'élaboration des essais de biosorption.....	67
Figure V.1.	Isotherme de Langmuir d'adsorption de BM sur la BLG.....	73
Figure V.2.	Variation du pH_{final} fonction du $pH_{initial}$ pour la détermination du point de charge nulle de la BLG.....	75
Figure V.3	Spectre IR-TF de la biomasse sèche de <i>Lemna gibba</i>	76
Figure V.4.	Image MEB de la BLG (a) à $pH=7$, (b) à $pH=1$	77
Figure V.5.	Balayage spectral et courbe d'étalonnage pour l'écarlate solophényl.....	78
Figure V.6.	Balayage spectral et courbe d'étalonnage pour le vert cibacron.....	79
Figure V.7.	Absorbance des pigments libérés par la BLG pour différentes doses	80
Figure V.8.	Effet du temps de contact sur la biosorption de ES par la BLG	81
Figure V.9.	Effet du temps de contact sur la biosorption de VC par la BLG	81
Figure V.10.	Effet de la dose de biomasse sur la biosorption de ES parla BLG.....	83



Figure V.11. Effet de la dose de biomasse sur la biosorption du VC par la BLG	83
Figure V.12. Effet de la concentration initiale de ES sur sa biosorption par la BLG	85
FigureV.13. Effet de la concentration initiale de VC sur sa biosorption par la BLG.....	85
FigureV.14. Rendement debiosorption en fonction de la concentration initiale du colorant	86
FigureV.15. Absorbance des pigments libérés par la BLG pour différentes valeurs de pH	88
FigureV.16. Effet du pH initial sur la biosorption de ES par la BLG	89
FigureV.17. Effet du pH initial sur la biosorption du VC par la BLG	90
FigureV.18. Rendement de biosorption en fonction du pH initial de la solution	90
Figure V.19. Absorbance des pigments libérés par la BLG pour différentes températures	91
FigureV.20. Effet de la température sur la biosorption deES par la BLG	92
FigureV.21. Effet de la température sur la biosorption du VC par la BLG	92
FigureV.22. Rendement de biosorption des colorants en fonction de la température.....	93
FigureV.23. Absorbance des pigments libérés par la BLG pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation	94
Figure V.24. Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption de ES par BLG	94
Figure V.25. Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption de VC par la BLG.....	95
Figure V.26. Rendement de biosorption des deux colorants en fonction de la vitesse d'agitation	95
Figure V.27. Isothermes de sorption des deux colorants par la BLG.....	96
Figure V.28. Cinétique de biosorption de (a) ESet (b) VC à pH =1	100
Figure V.29. Cinétique de biosorption de (a) ES et (b) VC à pH =7	100
Figure V.30. Cinétique de biosorption de ES. Modèle de pseudo-premier-ordre (a) à pH=1 et (b) à pH=7	101
Figure V.31. Cinétique de biosorption de VC. Modèle de pseudo-premier-ordre (a) à pH =1 et (b) à pH=7.....	101
Figure V.32. Cinétique de biosorption de ES. Modèle de pseudo-second-ordre (a) à pH =1, (b) à pH=7	102
Figure V.33. Cinétique de biosorption de VC. Modèle de pseudo-second-ordre (a) à pH =1, (b) à pH=7	102
Figure V.34. Cinétique de biosorption de ES. Modèle d'Elovich(a) à pH =1, (b) à pH=7	103
Figure V.35. Cinétique de biosorption de VC. Modèle d'Elovich(a) à pH =1, (b) à pH=7	103
Figure V.36. Cinétique de biosorption de ES. Modèle de diffusion intraparticulaire (a) à pH=1, (b) à pH=7.....	104



Figure V.37. Cinétique de biosorption de VC. Modèle de diffusion intraparticulaire (a) à pH=1, (b) à pH=7.....	104
Figure V.38. Spectres IR-TF de la BLG (a) avant biosorption (b) après biosorption de ES (c) après biosorption de VC.....	108
Figure V.39. Image MEB de la BLG (a) avant biosorption (b) après biosorption de ES (c) après biosorption de VC.....	110
Figure VI.1. Procédure expérimentale de biosorption simultanée des colorants ES et VC....	118
Figure VI.2. Spectres d'absorption UV-vis des colorants ES et VC en système mono-soluté et bi-soluté ($C_{ES} = 15 \text{ mg/L}$; $C_{VC} = 15 \text{ mg/L}$).....	119
Figure VI.3. Biosorption simultanée de ES (en rouge) et VC (en vert) par la BLG.....	122
Figure VI.4. Cinétique de biosorption de VC et ES par la BLG en système bi-soluté (1 ^{ère} série).....	123
Figure VI.5. Cinétique de biosorption de VC et ES par la BLG en système bi-soluté (2 ^{ème} série).....	124
Figure VI.6. Quantité sorbée de VC et ES par la BLG en système bi-soluté (3 ^{ème} série)..	125
Figure VI.7. Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation modifiée de Freundlich. (a) ES et (b) VC.....	132



Annexe 5. Liste des tableaux

Tableau 1.	Comparaison entre la biosorption et la bioaccumulation.....	9
Tableau 2.	Principaux lacs et zones marécageuses.....	12
Tableau I.1.	Couleurs absorbées en fonction de la longueur d'onde.....	16
Tableau I.2.	Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	17
Tableau I.3.	Avantages et inconvénients des procédés conventionnels.....	24
Tableau I.4.	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	26
Tableau II.1.	Capacité d'adsorption du CAG pour quelques colorants.....	31
Tableau II.2.	Matériaux non conventionnels pour la biosorption de polluants.....	32
Tableau II.3.	Polluants chimiques traités par des lentilles d'eau.....	34
Tableau II.4.	Espèces animales et végétales expérimentées en vue d'une biosorption des polluants présents dans des effluents industriels.....	35
Tableau II.5.	Exemples de déchets agro-industriels proposés récemment dans littérature pour sorber des colorants et /ou métaux lourds.....	36
Tableau II.6.	Exemples des matériaux polysaccharides proposés récemment dans littérature pour sorber des composés organiques et /ou métaux lourds.....	37
Tableau II.7.	Différence entre les deux types d'adsorption.....	39
Tableau II.8.	Installation pilote développée pour le traitement des eaux usées.....	40
Tableau IV.1.	Propriétés physicochimiques des colorants.....	60
Tableau V.1.	Isotherme de sorption de Langmuir pour le bleu de méthylène- Détermination de l'aire spécifique.....	73
Tableau V.2.	Teneurs en fonctions superficielles de la biomasse sèche des lentilles d'eau.....	74
Tableau V.3.	Fréquences de vibrations et groupements fonctionnels correspondants pour la biomasse sèche de <i>Lemna gibba</i>	76
Tableau V.4.	Influence du pH sur la longueur d'onde d'absorption maximale des deux colorants.....	87
Tableau V.5.	Paramètres des modèles des isothermes pour la sorption de ES et VC par la BLG.....	99
Tableau V.6.	Paramètres et constantes cinétiques de biosorption de ES et VC système mono-soluté.....	106
Tableau V.7.	Paramètres thermodynamiques de biosorption de ES et VC.....	107
Tableau VI.1.	Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre de biosorption de ES et VC présents en système bi-soluté.....	128
Tableau VI.2.	Paramètres cinétiques de pseudo-second ordre de biosorption de ES et VC présents en système bi-soluté.....	129



Tableau VI.3. Paramètres cinétiques de biosorption de VC et ES présents en système bi-soluté- Modèles d'Elovich et diffusion intraparticulaire130

Tableau VI.4. Paramètres de l'équation modifiée de Freundlich pour la sorption de ES et VC en système binaire.....132



Annexe 6. Production scientifique

1. Publications internationales

- **GUENDOUZ S.**, Khellaf N., Zerdaoui M., Ouchefoun M., **2013**. Biosorption of synthetic dyes (Direct Red 89 and Reactive Green 12) as an ecological refining step in textile effluent treatment. *Environmental Science & Pollution Research*, 20 (6), 3822-3829.
- **GUENDOUZ S.**, Khellaf N., **2013**. Simultaneous biosorption of the two azo dyes, Direct Red 89 and Reactive Green 12 using dried biomass of duckweed: Kinetic analysis. Submitted to *Desalin. Water Treat.*

2. Communications

- **GUENDOUZ S.**, Khellaf N., Journée National de Chimie Annaba (JNCA'13). Université d'Annaba 10-11 Avril 2013. Dépollution des effluents textiles par biosorption sur la biomasse sèche de *Lemna gibba* : Etude et modélisation des isothermes.
- **GUENDOUZ S.**, Khellaf N., Zerdaoui M., 5^{ème} Congrès Maghrébin de Génie des Procédés Congrès Magrébin (COMAGEP). Université d'Alger 2-4 Juin 2013, Biosorption du colorant textile écarlate solophényl BNLE par la biomasse sèche des lentilles d'eau.
- **GUENDOUZ S.**, Khellaf N., 2^{ème} Journée International de Chimie Organometallique et Catalyse. Université d'Ouargla 17-18, Février 2014. Mécanisme de biosorption des colorants textiles par une biomasse végétale : Analyse spectroscopique d'absorption IR-TF.

