

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique & Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**
En Génie des Procédés
Spécialité : Génie de l'Environnement

Par : **BRAHMI Lamia**

Sujet

**BIOSORPTION D'UN COLORANT AZOÏQUE ET D'UN MÉTAL SUR
UN DÉCHET D'ORIGINE MARINE**

Soutenu publiquement le 04 / 07/ 2012 devant le jury composé de

M^{me} Z. BENDJAMA	Professeur à l'USTHB	Présidente
M^{me} F. KAOUAH	Maître de Conférences A à l'USTHB	Directrice de mémoire
M^{me} Z. SAADAoui	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
M^r M. TRARI	Professeur à l'USTHB	Examineur
M^{me} N. YEDDOU	Maître de Conférences A à l'USTHB	Examinatrice

Remerciements

En premier lieu, je remercie le bon dieu le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences de Génie des Procédés Industriels à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene sous la direction de M^{me} Farida KAOUAH maître de conférences à l'USTHB.

Je tiens à lui témoigner ma profonde gratitude, pour son investissement, ses conseils et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail. J'ai largement profité de sa rigueur scientifique et de son inépuisable patience et pour la qualité de son encadrement scientifique. J'ai particulièrement apprécié son enthousiasme.

J'adresse mes vifs remerciements à M^{me} Z. BENDJAMA, Professeur à l'USTHB, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger et de présider le jury de cette thèse.

Mes sincères remerciements à M^{me} Z. SADAOUI Professeur, M^{me} N. YEDDOU-MEZENNER maître de conférences et M^r M. TRARI Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury, qu'ils soient assurés de ma sincère reconnaissance.

Je suis particulièrement reconnaissante à M^r A. CHERGUI chargé de cours à la faculté de chimie à l'USTHB, pour son soutien technique, sa disponibilité et son aide précieuse.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont eu la gentillesse de m'avoir ouvert la porte de leur laboratoire : M^r A. CHERGUI, M^{me} C. OUSSALEH et M^r Y. HADDAD.

Je tiens à remercier l'ensemble des chercheurs du laboratoire : T. BERRAMA, S. BOUMAZA, H. TIZI, Dj. HAMANE, A. YENNOUNE, pour le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoignés.

Je suis particulièrement redevable à M^f O. AROUS, chercheur au CRAPC de m'avoir permis d'effectuer mes analyses.

Un merci particulier va à M^f F. KAOUAH chargé de cours à la faculté de physique à l'USTHB, pour son aide

Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma famille et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondées sur le respect des autres et du travail. Que ce mémoire de Magister apporte la fierté méritée à ma mère et mon père.

Je termine cette page en associant à cette liste de remerciements mes proches :

Mes grands parents maternels,

Mon fiancé ZIAD,

Mes frères : Kamel, Karim, Mouloud et Mimouh,

Mes sœurs : Assia et Siham,

Ma belle famille,

Toute ma famille surtout : Radia et Nassima,

Mes amis : S. AOUMRAOUI, C. OUSSALAH, S. TEBANI, F. MADJENE, A. SEMSSOUM, A. DJADI, O. ALLALOU, L. BOUNEMIA.....

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Diagramme d'énergie d'une molécule adsorbée.

Figure I.2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

Figure 1.3: Classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse.

Figure I.4: Allure des isothermes d'adsorption en phase aqueuse.

Chapitre II

Figure II.1: Herbier à posidonia océanica.

Figure II.2: Observation de la biomasse par MEB (A) : surface externe, (B) : section transversale.

Figure II.3: Détermination du point de charge nulle des FPO.

Figure II.4: Spectre IR des FPO.

Chapitre III

Figure III.1: Dispositif expérimental.

Figure III.2: Cinétique de biosorption du BB41,

Figure III.3: Cinétique de biosorption du Cr(VI).

Figure III.4: Effet du pH sur la biosorption du BB41 sur les FPO.

Figure III.5: Effet du pH sur la biosorption du Cr(VI) sur les FPO.

Figure III.6: Effet de la quantité du biosorbant du BB41 sur les FPO.

Figure III.7: Effet de la quantité du biosorbant du Cr (VI) sur les FPO.

Figure III.8: Effet de la concentration initiale sur la biosorption du BB41 sur les FPO.

Figure III.9: Effet de la concentration initiale sur la biosorption du Cr (VI) sur les FPO.

Figure III.10: Effet de la température sur la biosorption du BB41 sur les FPO.

Figure III.11: Effet de la température sur la biosorption du Cr (VI) sur les FPO.

Chapitre IV

Figure IV.1: Isotherme de biosorption du BB41 par les FPO.

Figure IV.2: Isotherme de biosorption du Cr (VI) par les FPO.

Figure IV.3: Linéarisation du modèle de Langmuir des deux polluants sur les FPO.

Figure IV.4: Linéarisation du modèle de Freundlich des deux polluants sur les FPO.

Figure IV.5: Modélisation de l'isotherme de biosorption du BB41 par les FPO.

Figure IV.6: Modélisation de l'isotherme de biosorption du Cr(VI) par les FPO.

Figure IV.7: Facteur adimensionnel R_L en fonction de la concentration initiale du BB41.

Figure IV.8: Modélisation de l'isotherme de biosorption du BB41 par les FPO.

Figure IV.9: Modélisation de l'isotherme de biosorption du Cr(VI) par les FPO.

Figure IV.10: Evolution de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps pour différentes concentrations.

Figure IV.11: Evolution de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps pour différents pH.

Figure IV.12: Evolution de $\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+C_s.k}\right)$ en fonction du temps pour différentes concentrations.

Figure IV.13: Evolution de $\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+C_s.k}\right)$ en fonction du temps pour différents pH.

Figure IV.14: Evolution de q_t en fonction de $t^{0.5}$ pour les différents paramètres.

Figure IV.15: Evolution de la constante d'équilibre en fonction de la température pour le BB41.

Figure IV.16: Evolution de la constante d'équilibre en fonction de la température pour le Cr(VI).

Figure VI.17: Spectre infrarouge des FPO avant et après biosorption (BB41).

Figure VI.18: Spectre infrarouge des FPO avant et après biosorption (Cr(VI)).

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques.

Tableau I.2 : Proportions de colorants non fixées par les bains de teinture.

Tableau I.3 : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux.

Tableau I.4 : Différents procédés de traitement des effluents textiles.

Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques et texturale des feuilles de Posidonie.

Tableau II.2 : Composition biochimiques et chimique des FPO.

Chapitre III

Tableau III.1 : Conditions opératoires des cinétiques de biosorption des deux polluants.

Tableau III.2 : Temps d'équilibre de quelques colorants et du Cr(VI) sur des biosorbants naturels.

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes des modèles à deux paramètres par régression linéaire et non linéaire.

Tableau IV.2 : Capacité maximale de biosorption de certains biosorbants.

Tableau IV.3 : Analyse statistique des modèles à deux paramètres pour les deux systèmes.

Tableau IV.4 : Valeurs des constantes des modèles à trois paramètres par régression non linéaire pour les deux systèmes.

Tableau IV.5 : Analyse statistique des modèles à trois paramètres pour les deux systèmes.

Tableau IV.6 : Constantes cinétiques de la biosorption du BB 41 et du Cr(VI) sur Les FPO calculées selon le modèle de pseudo premier ordre.

Tableau IV.7 : Constantes cinétiques de la biosorption du BB 41 et du Cr(VI) sur les FPO calculées selon le modèle de pseudo second ordre.

Tableau IV.8 : Coefficients de transfert de masse externe du BB 41 et du Cr(VI) sur les FPO pour les différents paramètres.

Tableau IV.9 : Paramètres de diffusion intraparticulaire et temps de demi-réaction pour les différents paramètres.

Tableau IV.10 : Nombre de Biot des deux polluants

Tableau IV.11 : Grandeurs thermodynamique du BB41 et du Cr(VI).

Liste des symboles

• **Lettres latines**

B_N	Nombre de Biot
C	Constante due à la présence d'une résistance dans le film liquide
C₀	Concentration initiale du polluant (mg.L ⁻¹)
C_e	Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L ⁻¹)
C_s	Concentration du biosorbant (g.L ⁻¹)
C_{st}	Concentration du soluté à l'interface liquide-solide (mg.L ⁻¹)
C_t	Concentration du polluant à l'instant t (mg.L ⁻¹)
D_i	Coefficient de diffusion intraparticulaire (m ² .s ⁻¹)
d_p	Diamètre moyen des particules (m)
h	Vitesse initiale de biosorption selon le modèle de pseudo second ordre (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
K	Constante de Langmuir ($K = k_L \cdot q_m$) (L.g ⁻¹)
k₁	Constante de vitesse selon le modèle de pseudo premier ordre (min ⁻¹)
k₂	Constante de vitesse selon le modèle de pseudo second ordre (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
K_D	Coefficient de distribution
k_F	Constante de Freundlich (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})
k_i	Coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})
k_L	Constante de Langmuir (L.mg ⁻¹)
k_R	Paramètre de l'isotherme de Redlich-Peterson (L.g ⁻¹)
k_s	Paramètre de l'isotherme de Sips
k_T	Paramètre de l'isotherme de Toth
N	Nombre de points expérimentaux
n_F	Constante de Freundlich
n_R	Constante de Redlich-Peterson
n_s	Constante de Sips
n_T	Constante de Toth
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g ⁻¹)
q_{e cal}	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée (mg.g ⁻¹)
q_{e exp}	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg.g ⁻¹)
q_m	Capacité maximale de biosorption (mg.g ⁻¹)
q_t	Quantité adsorbée à l'instant t (mg.g ⁻¹)

r	Rayon de la particule (m)
R	Constante des gaz parfaits ($\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
R	Rendement d'élimination du polluant (%)
R_L	Paramètre adimensionnel obéissant au modèle de Langmuir
S	Surface externe du biosorbant par unité de volume (m^{-1})
t	Temps (min)
T	Température de la solution ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
t_{1/2}	Temps de demi-réaction (min)
V	Vitesse d'agitation ($\text{tr}.\text{min}^{-1}$)

- **Lettres grecques**

λ_{max}	Longueur d'onde maximale (nm)
ΔG°	Enthalpie libre standard ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
ΔH°	Enthalpie standard ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
ΔS°	Entropie standard ($\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
β	Coefficient de transfert de masse externe ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
ε	Porosité
ρ_{app}	Masse volumique apparente ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)

- **Abréviations**

BB41	Bleu Basique 41
Cr (VI)	Chrome hexavalent
DMR	déviations moyennes relatives (%)
DSN	déviations standard normalisées (%)
FPO	Feuilles de <i>Posidonia Oceanica</i>
SUM	somme des écarts relatifs au carré

Sommaire

SOMMAIRE

Remerciements	
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants textiles.....	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Propriétés des colorants.....	3
I.1.3. Classification des colorants textiles.....	4
I.1.3.1. Classification chimique.....	4
I.1.3.2. Classification tinctoriale.....	6
I.1.4. Pollution des eaux par les industries textiles.....	7
I.1.5. Toxicité des colorants textiles.....	8
I.2. Généralités sur le chrome.....	9
I.2.1. Abondance naturelle et source de pollution.....	9
I.2.2. chrome et l'industrie.....	10
I.2.3. Etats d'oxydation du chrome.....	10
I.2.4. Toxicité du chrome.....	11
I.3. Procédés de traitement des eaux polluées par le Cr (VI) et les colorants textiles.....	11
I.4. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	13
I.4.1. Introduction.....	13
I.4.2. Définition.....	13
I.4.3. Type d'adsorption.....	13
I.4.3.1. Adsorption physique ou physisorption.....	13
I.4.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	13

I.4.4. Mécanisme d'adsorption.....	14
I.4.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	16
I.4.6. Isothermes d'adsorption.....	16
I.4.6.1 Types d'isothermes d'adsorption.....	16
➤ Isothermes d'adsorption en phase gazeuse.....	16
➤ Isothermes d'adsorption en phase liquide.....	17
I.4.6.2. Modélisation des isothermes d'équilibres.....	18
a) Modèles à deux paramètres.....	18
• Modèle de Freundlich.....	18
• Modèle de Langmuir.....	19
b) Modèles à trois paramètres.....	20
• Modèle de Sips.....	21
• Modèle de Toth.....	21
• Modèle de Redlich-Peterson.....	21
I.4.7. Cinétique d'adsorption.....	22
I.4.7.1 Introduction.....	22
I.4.7.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	22
a) Modèle de réaction de surface.....	22
• Modèle du pseudo premier ordre de Lagergreen.....	22
• Modèle du pseudo second ordre de Ho.....	23
b) Modèle de transfert de matière.....	24
• Modèles de transfert de matière externe.....	24
• Modèles de diffusion intraparticulaire.....	26
❖ Modèle de Weber et Morris.....	26
❖ Modèle d'Urano et Tachikawa.....	26
I.5. Travaux antérieurs.....	27
I.5.1. Introduction.....	27
I.5.2. Travaux relatifs aux colorants textiles.....	27
I.5.3. Travaux relatif aux Cr(VI).....	29
I.5.4. Conclusion.....	30

Chapitre II

Caractérisation de biosorbant

II.1. Introduction.....	32
II.2. Origine et présentation.....	32
II.3. Préparation de la biomasse.....	33
II.4. Caractérisation de la biomasse.....	33
II.4.1. Caractérisations physiques.....	33
II.4.1.1. Caractéristiques physiques du biosorbant.....	33
II.4.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
II.4.2. Caractérisations chimiques.....	34
II.4.1.1. Analyse élémentaire.....	34
II.4.1.2. Propriétés chimiques de surface.....	35
II.4.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	36
II.5. Conclusion.....	38

Chapitre III

Etude paramétrique de biosorption du BB41 et du Cr(VI) sur les feuilles de POSIDONIA OCEANICA

III.1. Introduction.....	39
III.2. Matériels et méthodes.....	39
III.2.1. Préparation des solutions.....	39
III.2.2. Protocole analytique.....	39
III.2.3. Protocole expérimental.....	39
III.3. Résultats et discussion.....	41
III.3.1. Effet du temps de contact.....	41
III.3.2. Influence du pH.....	43
III.3.3. Influence de la quantité du biosorbant.....	45
III.3.5. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat.....	47
III.3.4. Influence de la température.....	48
III.4. Conclusion.....	50

Chapitre IV
Etude de l'équilibre et de la cinétique de biosorption

IV.1. Etude de l'équilibre de biosorption.....	51
IV.1.1. Introduction.....	51
IV.1.2. Modélisation des isothermes de biosorption.....	52
IV.1.2.1. Application de modèles à deux paramètres.....	52
IV.1.2.2. Application de modèles à trois paramètres.....	58
IV.2. Etude cinétique de biosorption.....	61
IV.2.1. Mécanisme chimique.....	61
IV.2.2. Mécanisme physique.....	64
IV.2.2.1. Diffusion externe.....	64
IV.2.2.2. Diffusion intraparticulaire.....	66
➤ Constante de vitesse de diffusion (Weber et Morris).....	66
➤ Coefficient de diffusion intraparticulaire.....	68
➤ Critère de détermination du mécanisme de biosorption.....	69
IV.2.3. Conclusion.....	70
IV.3. Evaluation des grandeurs thermodynamiques.....	70
IV.4 Analyse spectrale des FPO après biosorption.....	73
Conclusion générale.....	75
Annexes.....	77

Introduction générale

Introduction générale

En l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Estimée à 400 milliard de m³ en 1900, elle s'élevait à 7 000 milliard de m³ en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau (*N. Lamri, 2010*).

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix (*N. Barka, 2008*). Ces activités sont encore à l'heure actuelle, responsables des rejets ponctuels de pollution dans le milieu naturel.

Les éléments polluants présents en quantité importante dans les eaux résiduares des industries de textile sont de nature organique, tels que les détergents et les colorants synthétiques ou de nature inorganique (métallique), tels que le chrome, le mercure et le plomb (*A. Talidi, 2006*).

Ces espèces présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur grande résistance à la biodégradation (*A. Panday et al., 2007, B. Benguella et al., 2009*). Leur présence dans l'eau, même à des faibles concentrations, est visible et indésirable. En outre, leur existence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique (*T. Robinson et al., 2001*).

Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces substances s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles. De ce fait, plusieurs techniques chimiques, physiques et biologiques ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels textiles. Cependant, la plus part de ces procédés sont coûteux, surtout lorsqu'ils sont appliqués pour les effluents à haut débit. Dans une optique de traitement des rejets industriels l'adsorption semble être bien adaptée à l'industrie textile à cause de son efficacité prouvée dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques et également pour des considérations économiques. L'adsorbant le plus largement utilisé est le charbon actif à raison de son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique (*W. Chunfeng, 2009*). Cependant, son coût onéreux notamment pour les pays en développement a incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux biologiques tels que les pelures d'orange (*F. Doulati Ardejani et al., 2007*), les filaments fongiques (*S. Cing et al., 2004*), l'algue

Enteromorpha prolifera (A. Ozer *et al.*, 2005), les graines de soja (M. Arami *et al.*, 2006), les tiges de riz (K. Vasanth Kumar *et al.*, 2007).

L'utilisation de ce type de biosorbant repose sur la capacité que possèdent certaines biomasses à capter et à piéger les ions des polluants présents en solutions aqueuses grâce à la composition particulière de leur paroi. De plus, ces biomasses peuvent être régénérées et s'avèrent sélectives et performantes pour le traitement des effluents industriels, notamment ceux qui sont chargés en colorants et en métaux.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposés d'évaluer les performances d'une biomasse marine « les feuilles de POSIDONIA OCEANICA » vis-à-vis d'un colorant cationique (Bleu Basique 41 : BB41) et d'un métal (Chrome hexavalent : Cr (VI)). Le choix d'un tel système peut représenter une application intéressante dans le domaine de traitement des eaux polluées par ce type de substances.

Cette étude comporte quatre chapitres:

- Le premier chapitre porte sur la présentation des colorants textiles et du chrome, les différents procédés conventionnels de traitement des rejets contaminés par ce type de polluant et les aspects théoriques d'une sorption en discontinue où seront décrites les différentes équations permettant une modélisation du processus. Une synthèse bibliographique des principaux travaux entrepris pour l'élimination des colorants et du chrome sera également développée.
- La préparation et la caractérisation de la biomasse utilisée fera l'objet du deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre représente l'objectif principal de cette étude, il sera consacré à l'élimination du bleu basique 41 et du chrome hexavalent en batch. L'effet de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention des deux polluants sera examiné.
- Dans le quatrième chapitre, les résultats expérimentaux seront présentés suivant une double approche : isotherme d'équilibre et cinétiques de sorption. Les paramètres d'équilibre et cinétiques seront déterminés en utilisant quelques modèles mathématiques. L'analyse thermodynamique relative aux deux systèmes considérés sera également présentée.
- Cette étude se termine par une conclusion générale qui fera ressortir les principaux résultats obtenus à l'issue de cette thèse ainsi que les perspectives qui pourront être envisagées dans le futur.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants textiles

I.1.1. Introduction

La pollution des eaux par les substances organiques (hydrocarbures aromatiques et polycycliques, pesticides, colorants, etc..) est un problème mondial, dont l'aspect crucial pour l'avenir et les incidences actuelles sur les populations, sont évidemment différentes selon le niveau de développement des pays et la disponibilité de la ressource en eau. La prévention de la pollution repose en général sur les trois aspects suivants :

- Aspect réglementaire consistant à fixer des normes ;
- Aspect sanitaire comportant en particulier le contrôle technique des installations;
- Aspect scientifique et technologique correspondant à l'amélioration des procédés de dépollution. C'est dans ce dernier aspect que s'inscrit notre travail.

I.1.2. Propriétés des colorants

Un colorant est défini comme étant un composé chimique coloré naturel ou synthétique, en général organique, qui a la propriété de teindre durablement le support sur lequel il est appliqué. Il est utilisé pour colorer les produits pharmaceutiques, alimentaires, cosmétiques, les encres, les textiles, etc.....

En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques, comportant dans leur molécule certains groupes d'atomes appelés chromophores. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par les groupes chromophores; la molécule colorante étant chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (*N. Lamri, 2010*). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. La molécule chromogène n'a de possibilité tinctoriale que par l'adjonction des groupements auxochromes, de nature acide ou basique qui donne des sels de colorants permettant de fixer avec efficacité les colorants souhaités sur les supports traités. Le tableau I.1 donne les principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques (*S. J. Allen et al., 2005*).

Tableau I.1. : Groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques

(S. J. Allen et al., 2005)

Groupements chromophores		Groupements auxochromes	
-N=N-	azo	-NR ₂	amine tertiaire
-CH=	méthine	-NRH	amine secondaire
-CR=	alkyl méthine	-NH ₂	amine primaire
-CH=N-	azo méthine	-OH	hydroxyl
-N=O	nitroso	-OCH ₃	méthoxyl
>C=O	carbonyl	-I	iodo
>C=S	thiocarbonyl	-B	bromo
-NO ₂	nitro	-Cl	chloro

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (*N. Bouanimba, 2009*).

I.1.3. Classification des colorants textiles

Le principe de classification des colorants est basé sur leur structure chimique et leur mode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc....).

La classification utilisée est celle de « colour Index » qui comprend deux types de classification :

I.1.3.1. Classification chimique

Elle repose sur la nature du groupement chromophore qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Ainsi on distingue les familles suivantes :

- **Colorants azoïques**

Caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupements chromophore azo (-N=N-), cette catégorie de colorants est actuellement la plus utilisée pour la teinture des fibres synthétiques et elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (*N. Lamri, 2010*).

- **Colorants triphénylméthanes**

Dérivant du triphénylméthane, ces colorants et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe des colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants, que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Ils sont très utilisés dans les industries papetière et textile pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie mais on les retrouve également dans le domaine médical.

- **Colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Par la suite des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes. Ils sont utilisés comme colorants en textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques.

- **Colorants polyméthiniques**

Cette classe de colorants couvre une variété importante de structure dont le point commun réside dans la présence de groupements hétérocycliques, donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique.

- **Colorants anthraquinoniques**

Ils sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ils sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose (*E. Zawlotzki Guivarch, 2004*).

- **Phtalocyanines**

Ils ont une structure complexe avec un atome métallique central. Ces colorants sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Pt,

Co, etc....). Ils sont employés dans l'industrie des pigments pour la peinture, les encres et la teinture des fibres textiles.

- **Colorants nitrés et nitrosés**

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupements aminés). Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel.

I.1.3.2. 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 fixation (*Encyclopédie Universalis III, 1997*). La force de celle-ci varie selon la nature de la liaison colorant- substrat. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes :

- **Colorants acides ou anioniques**

Ils possèdent un ou plusieurs groupements sulfonâtes ou carboxylates responsables de leur solubilité dans l'eau. Ils agissent sur les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon et polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant- fibre résulte des liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (*Encyclopédie Universalis III, 2003*).

- **Colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des sels d'amines organiques, qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides portées par certaines fibres telles que les fibres animales et acryliques. Leur fixation sur les fibres est réalisée par des liaisons chimiques, liaison hydrogène, liaison de VAN DER WAALS. Ces colorants sont solubles dans l'eau, résistent au lavage et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques. Leur formule générale est représentée sous la forme ArN^+RX^- avec R : radical alkyl, X : Cl⁻ ou CH₃SO₄⁻ et Ar : radical phényle.

- **Colorants soufrés**

Ils sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénol en présence de soufre ou de sulfure. Ils sont insolubles dans l'eau. Ainsi leur application en teinture passe par une réduction alcaline conduisant à un composé soluble appelé leucodérivés, présentant une affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble qui reste

emprisonnée dans la fibre. Après solubilisation, ils teignent le coton et la laine et conduisent à des nuances relativement ternes (*Encyclopédie Universalis III, 1997*).

- **Colorants de cuve**

Ils sont insolubles dans l'eau et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. Cette insolubilisation est à l'origine des principales qualités de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux détergents de dégradation (*E. Zawlotzki Guivarch, 2004*).

- **Colorants réactifs**

De formule générale S-R-P-X, ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Ils ont la propriété de se fixer sur les fibres cellulosiques en réagissant avec les groupements hydroxyles de la cellulose. Ils teignent le coton et éventuellement la laine et les polyamides (*J. J Donzé, 1988*).

- **Colorants substantifs ou directs**

De formule générale RSO_3Na , leur structure est différente de celle des colorants acides, ce qui leur confère une affinité pour les fibres cellulosiques contrairement aux colorants acides (*Encyclopédie Universalis III, 1997*). Ils sont utilisés pour la teinture du coton et de la viscose.

- **Colorants à mordants**

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

- **Colorants dispersifs**

Ils sont généralement utilisés pour teindre les fibres synthétiques et ne contiennent pas de groupements solubilisant.

- **Colorants azoïques insolubles**

Ils sont formés directement sur la fibre et sont utilisés en teinture ou en impression des fibres cellulosiques.

I.1.4. Pollution des eaux par les industries textiles

Les rejets d'eaux fortement chargées en colorants dans l'écosystème génèrent des problèmes de pollution esthétique. En effet, la coloration du milieu peut être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-3} mg.L⁻¹ et la concentration en colorant dans les eaux du textile varie entre 10 et 200 mg.L⁻¹. (*D. Kavitha et al., 2007*)

En dehors de l'aspect inesthétique du plan d'eau récepteur, la présence des colorants dans l'eau peut être néfaste pour le milieu aquatique, car ils ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière du soleil dans l'eau réduisant ainsi l'activité photosynthétique.

La présence de colorants dans l'eau peut également engendrer le phénomène d'eutrophisation conduisant à la prolifération anarchique des plantes aquatiques et à l'appauvrissement en oxygène dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Par ailleurs, les colorants organiques synthétiques sont faiblement biodégradables, leur accumulation dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne et des odeurs pestilentielles.

L'industrie textile utilise une grande variété de produits chimiques dans les divers procédés de traitement ce qui conduit à des valeurs de DCO et de température relativement élevées.

La coloration des effluents textiles est principalement due à la présence de colorants résiduels. En effet, il est estimé que 10% de la production annuelle en colorant (environ 7.10^5 tonnes) sont évacués, par manque d'affinité avec les surfaces des fibres à teindre ou à colorer au cours des différentes étapes d'application et de confection. (*H. Zollinger, 1991 ; A. Houas, 2001*). Le tableau I.2 indique les proportions non fixées pour les colorants les plus utilisés.

Tableau I.2 : Proportions de colorants non fixées par les bains de teinture
(*S. Senthilkumaar et al., 2006*).

Classe de colorant	Proportion non fixées
Colorants dispersifs	1-12%
Colorants directs	4-36%
Colorants réactifs	3-45%
Colorants de cuve	5-30%
Colorants au soufre	5-40%
Colorants acides	2-15%
Colorants basiques	1-4%

I.1.5. Toxicité des colorants textiles

La toxicité résulte d'un ensemble de phénomènes complexes mettant en jeu des substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants. Des effets

pourront être directement perceptibles (mort, apparition de malformation ou de tumeur, etc.....) ; ou plus sournois telles que des difficultés de reproduction de disparition de certaines espèces animales, ou végétales peu visible. Actuellement, presque la totalité des colorants utilisés sont synthétique. (*C. Sudipta et al., 2005*)

Une étude effectuée sur le recouplement des DL 50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, a montré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques. (*Y. Fu et al., 2001*)

La majorité des colorants présentent des teneurs en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques. La rupture des liaisons azoïques entraîne la formation d'amines primaires toxiques. Cette toxicité est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes en particulier le chlore.

L'étude menée par *Delia et al., (2005)* sur la biotransformation des colorants azoïques a montré qu'environ 130 des 3200 colorants azoïques se dégradent en amines aromatiques cancérigènes.

Les travaux d'*Agäo et al., (2005)* ont montré que les amines aromatiques provenant des trois colorants Basiques (Bleu Dispersif 373, Orange Dispersif 37 et violet Dispersif 93) présentent une toxicité accrue pour les salmonelles.

L'étude de la toxicité du colorant noir réactif vis-à-vis de la daphnie Magna a montré qu'une concentration de 75 mg. L⁻¹ provoque 25 % d'immobilisation des daphnies pendant une durée de 24 heures ; pour une concentration de 100 mg. L⁻¹, la toxicité est de 100 % pour la même durée d'exposition. (*S. Meric et al., 2004*)

L'examen toxicologique du colorant HC orange sur les daphnies et sur les poissons a révélé que pour une durée d'exposition de 48 heures, la CE 50 est respectivement de 1,54 et 5,37 mg. L⁻¹. (*H. Lin et al., 2007*)

I.2. Généralités sur le chrome

I.2.1. Abondance naturelle et source de pollution

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg. Kg⁻¹ avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg Kg⁻¹ (*M. E. Losi et al., 1994*). Les traces de chrome sont souvent responsables de la couleur de certains minéraux (émeraude, rouge de rubis, etc.....). La teneur en chrome des sols dépend de leur nature, la concentration moyenne est d'environ de 40 mg Kg⁻¹ avec des variations entre 10 et 150 mg Kg⁻¹. Le tableau

I.3 donne les concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux (A. Otman, 2005).

Tableau I.3 : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux

Minéraux	Péridots	Basaltes	Gabbros	Argiles	Mica	Feldspath	Quartz
[Cr] mg Kg ⁻¹	2900-3200	300-400	450	150-200	50	5-25	5

I.2.2. chrome et l'industrie

Dans le monde, 17000 tonnes de chrome sont produites annuellement. Les bichromates sont les plus employés par les industries chimiques. Par ailleurs, les sels hexavalent totalement solubles sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, la céramique et l'industrie papetière alors que les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et les structures défailantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles, le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejeté par an, viennent les eaux de surface qui récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an.

I.2.3. Etats d'oxydation du chrome

Le chrome est le premier élément du groupe VI. Il se présente dans la nature sous plusieurs formes en fonction de son degré d'oxydation. Cependant, seules les formes Cr (III) et Cr (VI) sont rencontrées à l'état dissous dans le milieu aquatique. Le Cr (VI) est sous forme d'oxyanions très solubles dans l'eau. La spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre la forme basique et les différentes formes acides.

Il ressort du diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH (*annexe 1*), que le bichromate (H_2CrO_4) existe en milieu très acide (pH proche de 0), alors qu'entre 0,6 et 6, c'est l'ion $HCrO_4^-$ qui prédomine ; pour des pH > 6, c'est l'ion chromate qui est prédominant. Etant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls $HCrO_4^-$ et CrO_4^{2-} sont présents dans les systèmes naturels. Par ailleurs, pour une concentration en chrome de l'ordre de 520 mg. L⁻¹, il se produit un équilibre de dimérisation entre l'ion chromate (CrO_4^{2-}) et l'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) aux faibles valeurs de pH (V. Desjardin, 2002).

Le chrome (III) est la forme la plus stable mais possède des propriétés chimiques plus complexes que le Chrome (VI). Dans les conditions environnementales, le chrome (III) se trouve en solutions aqueuses sous plusieurs formes (Cr^{3+} , $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)_4^-$).

I.2.4. Toxicité du chrome

Le chrome (VI) représente la plus grande menace pour l'environnement et la santé humaine, compte tenu de sa toxicité et de son potentiel carcinogène (A. *Shanker et al.*, 2005). En effet, à des concentrations élevées, le Cr (VI) a des effets toxiques et mutagènes. 10 à 12 mg de chrome par litre peuvent inhiber le développement de bactéries du sol (A. *H. Ross et al.*, 1981). Il a également un effet sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, les algues et sur les phytoplanctons. Le Cr (VI) altère le matériel cellulaire, le métabolisme et les réactions physiologiques (V. *Desjardin*, 2002).

Sa toxicité vis à vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. En effet, certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome.

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le Cr (VI) est beaucoup plus toxique que le Cr (III). Pour l'homme et les animaux, à l'état de trace, le Cr (III) est un oligo-élément essentiel car il joue un rôle dans le métabolisme glucidique, c'est à dire c'est un activateur de l'insuline. Cependant, une absorption excessive de cet élément peut provoquer des éruptions cutanées. Le chrome (VI) de part sa solubilité et sa mobilité, s'est retrouvé en interactions avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'homme.

L'exposition répétée et prolongée de cet élément chimique peut causer des diarrhées, des ulcères, des irritations de peau, des yeux et des cancers broncho-pulmonaires (N. *Tewari et al.*, 2005).

I.3. Procédés de traitement des eaux polluées par le Cr (VI) et les colorants

Textiles

Les répercussions nocives sur l'écosystème et sur l'homme liées aux colorants et au Cr (VI) sont d'autant plus graves car ils sont les composants majeurs de plusieurs filières industrielles, notamment les tanneries et les industries de colorants synthétiques et du cuir (J. *Barnhart*, 1997) avec des concentrations variables pouvant atteindre 5.10^3 mg.L^{-1} de chrome élémentaire et 200 mg.L^{-1} de colorants, selon l'activité industrielle (L. *Kruger et al.*, 1997).

Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour éliminer ce type de polluants des effluents industriels ayant comme objectif la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux notamment dans les pays arides. Les différents procédés de traitement des effluents textiles sont regroupés dans le tableau I.4 (*T. Robinson et al., 2001 ; D. Pokrel et al., , 2004*).

Tableau I.4 : Différents procédés de traitement des effluents textiles.

Techniques de traitement des rejets textiles		
Procédé physique	Adsorption	-Charbon actif -Zéolithe -Fibres
	Technique membranaires	-Microfiltration -Ultrafiltration -Nanofiltration -Osmose
Procédé chimique	Hydrogénation catalytique	-NaHPO ₄ 2H ₂ O
	Techniques d'oxydation avancées	-H ₂ O ₂ -Ozonation -Photocatalyse
Procédé physico-chimique	Coagulation-Floculation Electrocoagulation	
Procédé biologique	Traitement anaérobie	
	Traitement aérobie	-RDS -RMS

La majorité de ces procédés demande des investissements et des coûts de fonctionnement très élevés, notamment lorsqu'ils sont appliqués pour les effluents à haut débit. La biosorption sur des supports d'origine végétale assez disponibles et bon marché peut être à l'origine d'un processus de dépollution techniquement fiable et surtout économiquement viable.

Dans ce contexte, que s'inscrit notre étude, et le procédé de traitement adopté est l'adsorption. Nous présenterons dans ce qui suit des généralités sur cette technique.

I.4. Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.4.1 Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en effet, l'adsorption phénomène de surface universel, est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans divers domaines, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. (*Sun et Meunier, 1998*).

I.4.2 Définition.

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques : acido-basiques, d'oxydo-réduction ou de complexation ou à leur combinaison. (*D. Marchat, 2005*)

I.4.3 Type d'adsorption

La nature des forces intervenant entre l'adsorbant et l'adsorbat et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types de processus d'adsorption. (*Sun et Meunier, 2003*).

I.4.3.1. Adsorption physique (physisorption)

Elle met en jeu de très faibles interactions entre des entités moléculaires comme des forces d'interaction de VAN DER WAALS et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (*D.M. Ruthven, 1984*). Elle est généralement réversible et peu spécifique (*J.S. Maltson., 1971*). L'adsorption physique est généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 KJ. mol⁻¹ et considérée comme faible, la désorption peut être totale.

I.4.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas, les énergies d'interaction sont élevées (de 40 à 400 KJ.mol⁻¹) et il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat (*A. Slasli, 2002*). Pour ce mode d'adsorption, les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans

la phase gazeuse ou liquide. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, nous pouvons envisager différents types de liaisons : soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ; soit une liaison covalente.

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible puis qu'elle est caractérisée par des potentiels d'interactions élevés. Elle est spécifique, car elle dépend de la nature des liens chimiques entre les atomes adsorbés et le solide adsorbant (*R. Gaboriaud, 1998*).

La figure I.1 illustre les énergies mises en jeu au cours de l'adsorption d'une molécule.

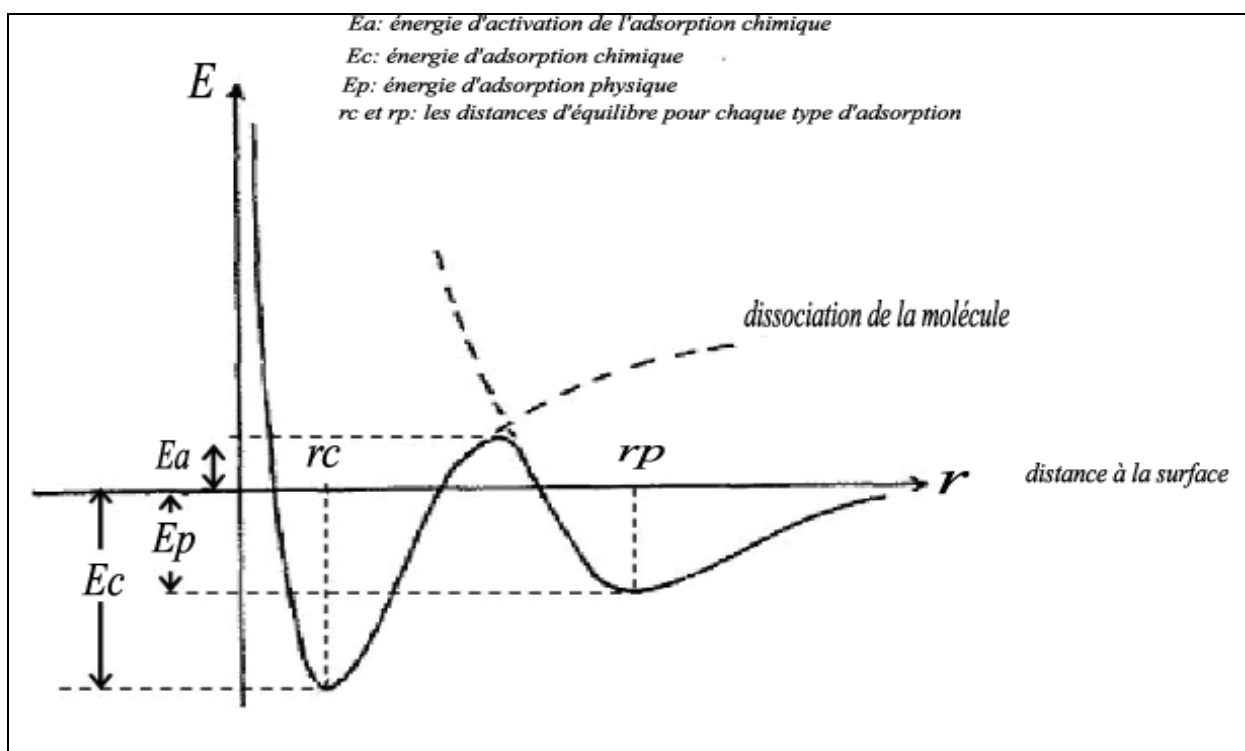


Figure I.1: Diagramme d'énergie d'une molécule adsorbée
(*M. C. Dubois Clochard, 1998*)

I.4.4. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption est d'un intérêt évident compte tenu de l'utilisation de ce procédé dans le traitement des eaux à potabiliser et des eaux usées. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant. Le processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (figure I.2)

- Transfert de masse externe (diffusion externe) : qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) au sein de la solution vers la surface externe des particules ;
- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) : qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores ;
- Diffusion de surface : pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice, etc.....), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

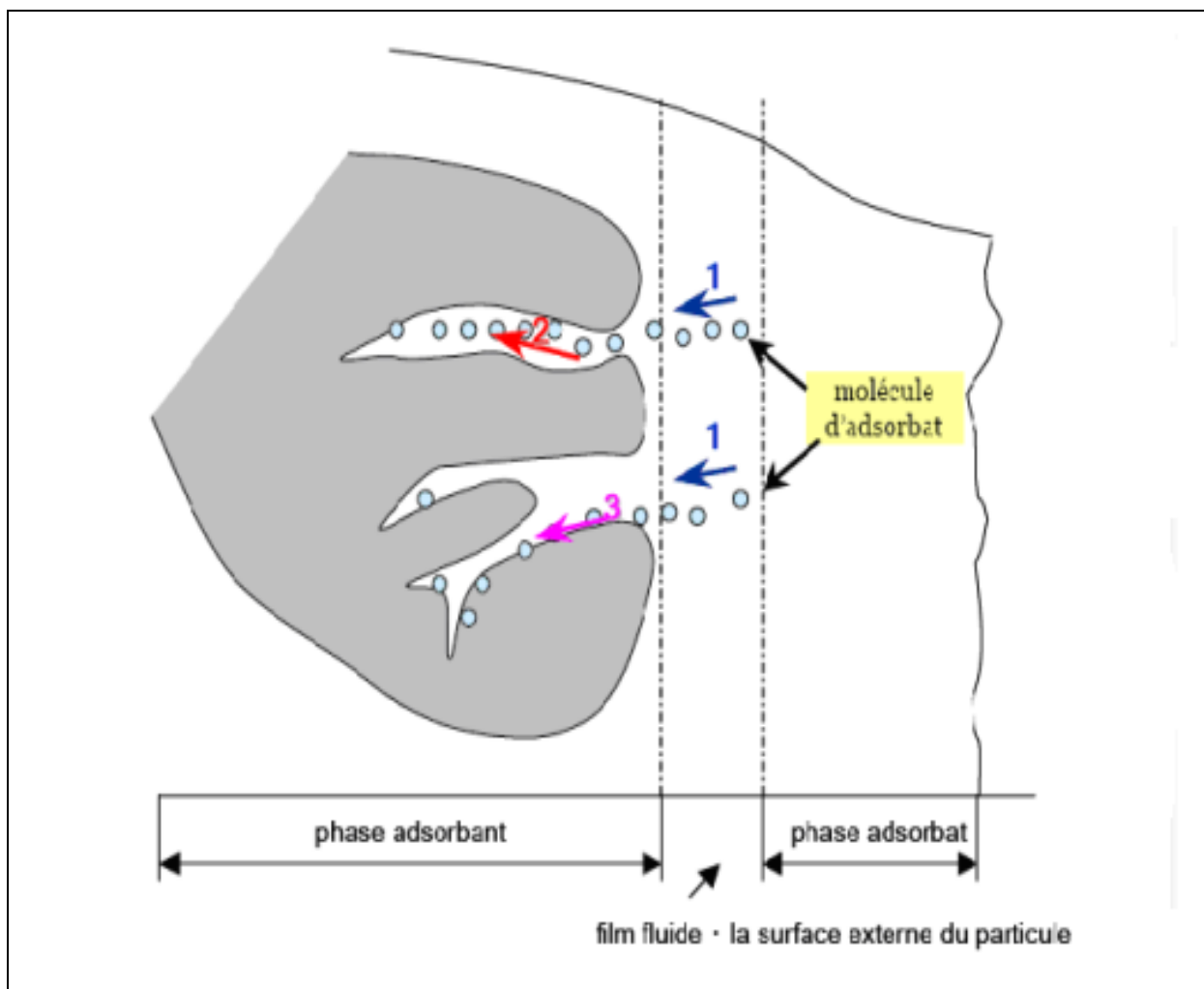


Figure I.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain

I.4.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant à adsorber un soluté (adsorbat) dépend de plusieurs facteurs comme :

- Nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation et solubilité) ;
- Caractéristiques de l'adsorbant (distribution de la taille des pores, réactivité de surface, surface spécifique etc.....) ;
- Caractéristiques physico-chimiques de la solution (température, pH, concentration de l'adsorbant et de l'adsorbat, vitesse d'agitation etc.....) ;
- Présence de co-adsorbat.

I.4.6. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe reliant, à une température fixée, la quantité de soluté adsorbé par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase liquide après équilibre d'adsorption. Ses intérêts pour un système adsorbant-adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption (*H. Jawkowska et al., 1991*). En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu, adsorption monocouche ou multicouche, interactions latérales entre molécules ou non etc.....

I.4.6.1 Type d'isothermes d'adsorption

➤ Isothermes d'adsorption en phase gazeuse

Il existe un certain nombre de théories pour décrire les équilibres adsorbant-adsorbat en phase gazeuse, chacune d'elles trouve ses limites dans les hypothèses restrictives imposées. Selon le couple adsorbant-adsorbat étudié, l'allure de l'isotherme d'adsorption peut être différente. La figure I.3 représente les six types d'isothermes dans le cas de l'adsorption d'un gaz (*C. Thien, 1994*).

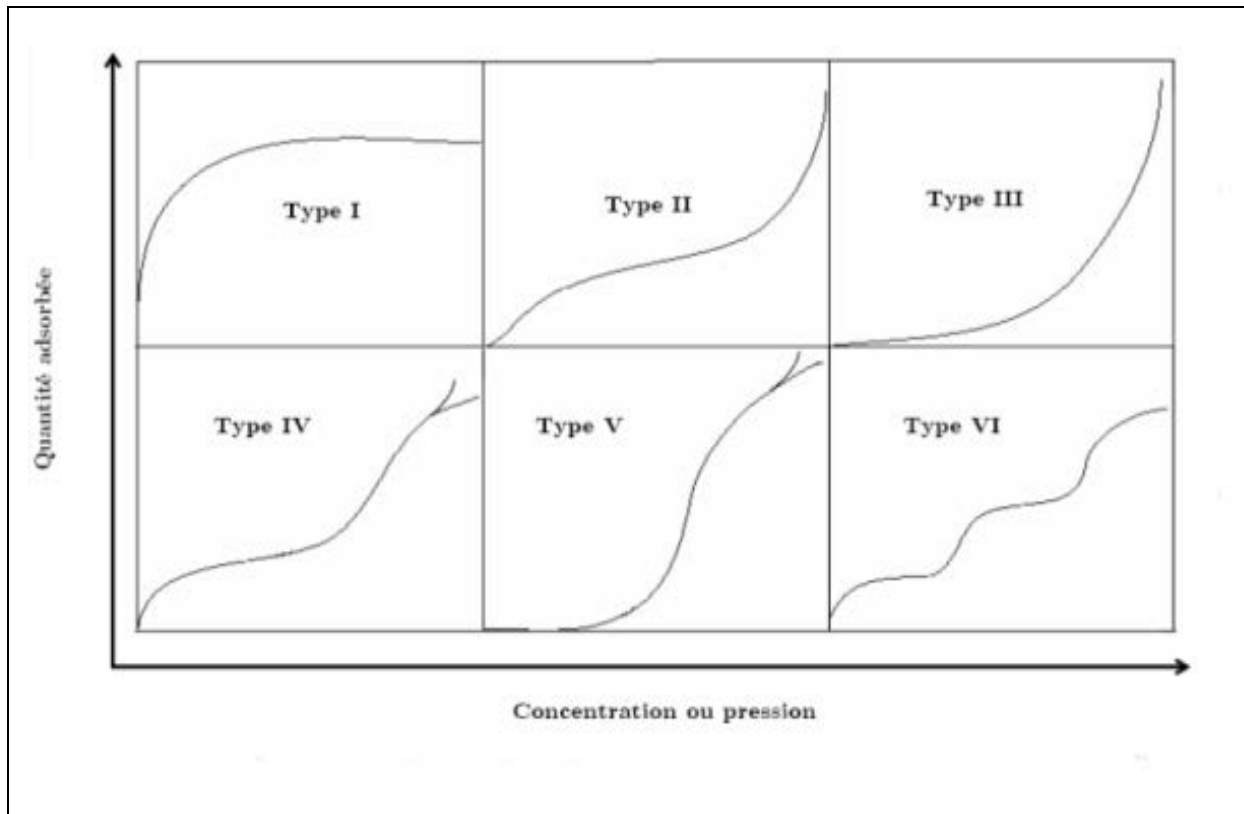


Figure 1.3 : Classification des isothermes d'adsorption

➤ Isothermes d'adsorption en phase liquide

Au cours de l'adsorption en phase liquide, il y a toujours une compétition entre le soluté et le solvant. Néanmoins l'étude des isothermes d'adsorption se fait en exploitant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'adsorbat en équilibre en considérant que l'activité du solvant est constante, c'est-à-dire la présence du solvant est ignorée. L'adsorption en phase liquide inclut une variété d'adsorbats tels que les composés organiques et inorganiques, les protéines et les polymères. *Giles et al, (1974)* ont établi une classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse, pour de faibles concentrations en cinq types selon leur forme et leur pente initiale:

- ❖ Forme C : partition constante ou linéaire ;
- ❖ Forme L : Langmuir ;
- ❖ Forme F : Freundlich ;
- ❖ Forme H : Haute affinité ;
- ❖ Forme S : Sigmoide.

La figure I.4 illustre la forme de chaque type d'isotherme.

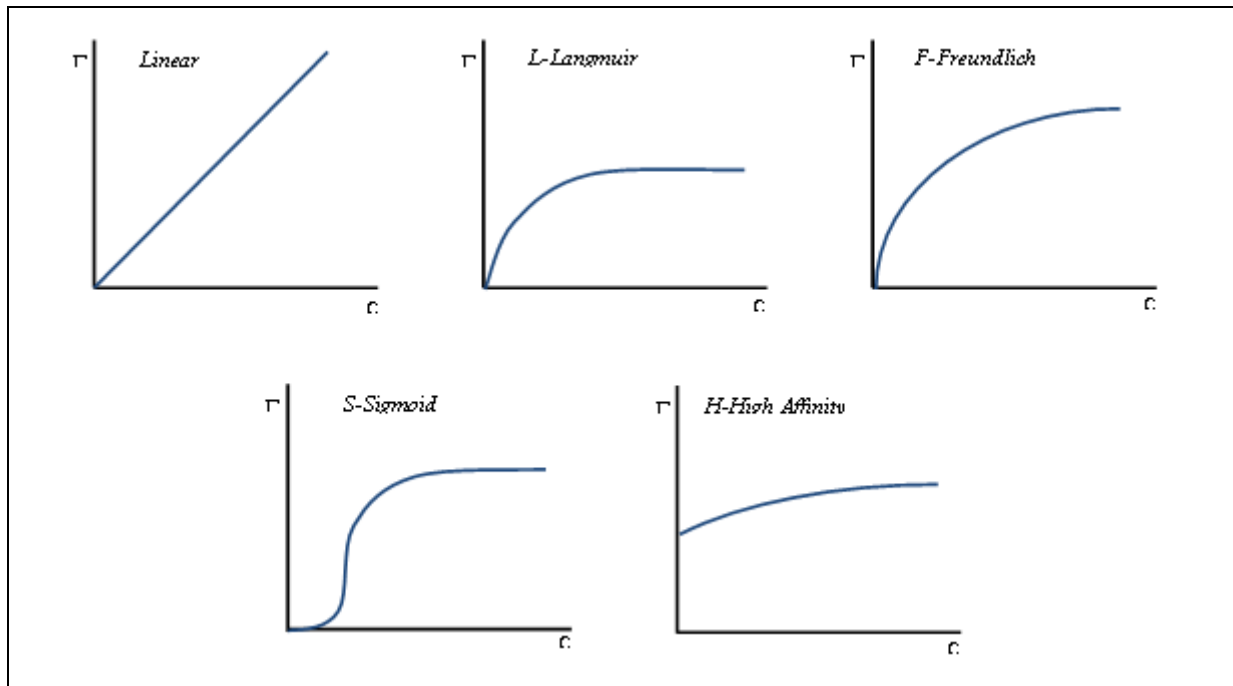


Figure I.4 : Allure des isothermes d'adsorption en phase aqueuse

Γ : Concentration de l'adsorbat en phase solide

C : Concentration de l'adsorbat en phase liquide

Généralement dans le cas de l'adsorption des composés organiques et inorganiques en solution aqueuse sur des charbons actifs, les formes «L» et «F» sont les plus observées.

I.4.6.2. Modélisation des isothermes d'équilibre

Pour décrire les performances d'un système adsorbant-adsorbat, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant les isothermes d'adsorption.

Dans cette étude, nous développerons uniquement les modèles à deux et à trois paramètres pour décrire la biosorption des deux polluants choisis.

a) Modèles à deux paramètres

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich largement utilisé pour décrire les systèmes hétérogènes (*K.Y. Foo et al., 2010*), est empirique et ne repose sur aucune base théorique (*J. Osnick, 2009*). Ce modèle est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une

monocouche d'adsorption sur la surface (*N. Gherbi, 2008*) avec possibles interactions entre les molécules adsorbées (*A. Çelekli et al., 2011*). La distribution des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption de nature exponentielle, s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption (*B. Benguella et al., 2009*).

L'isotherme est décrite par l'équation I.1

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (\text{I.1})$$

k_F ($\text{mg}^{1-1/n_F} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n_F}$) et n_F sont les constantes de Freundlich associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbat vis à vis de l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation (I.1) par passage à une échelle logarithmique (équation I.2) permet de déterminer k_F et $1/n_F$.

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}k_F + \frac{1}{n_F} \text{Ln}C_e \quad (\text{I.2})$$

La valeur de $1/n_F$ décrit la nature de l'adsorption, en effet:

- Si $1/n_F=1$, l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (il y'aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide) de point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre des particules adsorbées.
- Si $1/n_F < 1$, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent.
- Si $1/n_F > 1$, le lien d'adsorption devient faible; l'adsorption est défavorable en raison de la diminution de la capacité d'adsorption (*L. Zidani, 2008*).

- **Modèle de Langmuir**

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1916. Ce modèle théorique d'adsorption en couche monomoléculaire repose sur les hypothèses suivantes (*A. B. Perez-Marin et al., 2007*):

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique, il s'agit de « surface d'adsorption homogène » ;

- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire ;
- Chacun des sites, a la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules des sites adjacents

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation I.3

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (I.3)$$

q_m et k_L représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption pour former une monocouche sur la surface d'adsorbant et la constante thermodynamique relative à l'affinité des sites. L'isotherme de Langmuir peut être décrite en cinq formes linéaires. Généralement la forme représentée par l'équation (I.4) est la plus utilisée.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I.4)$$

q_m et k_L sont déterminés graphiquement à partir de l'équation (I.4).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un paramètre adimensionnel R_L qui est donné par la relation (I.5) :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (I.5)$$

Le paramètre décrit le type d'isotherme, en effet l'adsorption est défavorable pour $R_L > 1$; linéaire pour $R_L = 1$; favorable pour $0 < R_L < 1$ et irréversible pour $R_L = 0$.

b) Modèles à trois paramètres

Des modèles théoriques et empiriques à deux paramètres ont été proposés pour décrire les données expérimentales, cependant ces derniers ne permettent pas la corrélation de ces données de manière satisfaisante dans une large gamme de concentration. A cet effet, l'utilisation de modèles à plusieurs paramètres est nécessaire. Dans cette étude, nous nous limiterons aux modèles à trois paramètres à savoir les modèles de Sips, de Toth et de Redlich-Peterson.

- **Modèle de Sips (1948)**

Afin de contourner le problème de l'augmentation continue de la quantité adsorbée avec la concentration observée dans l'isotherme de Freundlich, Sips a proposé l'équation (I.6) qui est généralement applicable dans le cas d'un adsorbant ayant une surface hétérogène.

$$q_e = \frac{q_m k_S C_e^{n_S}}{1 + k_S C_e^{n_S}} \quad (\text{I.6})$$

Où :

n_S est une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant, généralement inférieure à 1.

Le modèle de Sips se réduit au modèle de Langmuir pour $n_S = 1$. A faibles concentrations et pour $n_S < 1$, il n'est pas applicable étant donné que la pente à l'origine ($C_e = 0$) tend vers l'infinie.

- **Modèle de Toth**

Les isothermes de Freundlich et de Sips possèdent leurs limites puisque les deux formes ne se réduisent pas à la loi d'Henry dans le domaine des faibles concentrations. Toth a alors établi l'équation (I.7) empirique qui satisfait les deux limites extrêmes des isothermes de Freundlich et de Sips (*J. Febrianto et al., 2009*). L'isotherme de Toth applicable à l'adsorption hétérogène, dérive de la théorie du potentiel, qui suppose une distribution d'énergie quasi-gaussienne et que la plus part des sites ont une énergie d'adsorption inférieure à l'énergie moyenne (*A. Kurniawan et al., 2011, K. Vijayaraghavan et al., 2006*).

$$q_e = \frac{q_m k_T C_e}{(1 + k_T C_e^{n_T})^{1/n_T}} \quad (\text{I.7})$$

Où :

q_m , k_T et n_T ont la même signification que l'isotherme de Langmuir et celle de Freundlich.

- **Modèle de Redlich-Peterson (1959)**

Une équation empirique à trois paramètres (I.8) proposée par Redlich-Peterson a été utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentrations (*W.H. Cheung et al., 2009, J. Febrianto et al., 2009*). Ce modèle incorpore les

caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique (Y.S. Ho et al., 1998).

$$q_e = \frac{q_m k_R C_e}{1 + k_R C_e^\beta} \quad (I.8)$$

Cette équation se réduit à l'isotherme linéaire pour un faible taux de recouvrement, à l'équation de Freundlich pour des concentrations élevées du soluté, et à l'isotherme de Langmuir pour $\beta=1$ (B.H. Hameed et al., 2008).

Les paramètres de ces modèles sont déterminés par une régression non linéaire.

I.4.7. Cinétique d'adsorption

I.4.7.1 Introduction

L'équilibre d'adsorption dépend essentiellement de la vitesse de transfert. *Kannan* et *Sundaram*, (2001), *Mohan et al*, (2002) et *Vasanth Kumar et al*, (2005) ont admis que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. Cette dernière est régie par les conditions de transfert de matière liées à la turbulence, la concentration du soluté à adsorber, les caractéristiques de l'adsorbant (surface spécifique, porosité, etc...) et le nombre de sites actifs disponibles. Afin de mieux cerner le phénomène ayant lieu à l'interface entre l'adsorbant et l'adsorbat en termes de diffusion et/ou de réaction, de nombreux modèles ont été proposés dans la littérature

I.4.7.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation, en particulier par le calcul de la vitesse d'adsorption, des coefficients de transfert de masse externe et de diffusion intraparticulaire.

a) Modèles de réaction de surface

Si l'adsorption est régie par des réactions chimiques, celles-ci obéissent aux lois classiques.

- **Modèle du pseudo premier ordre de Lagergreen**

Le modèle de Lagergren proposé en 1898 est représenté par l'équation I.9

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I. 9})$$

L'intégration de l'équation I.9 aux conditions aux limites ($t=0, q=0$) et ($t=t, q=q_t$) conduit à l'équation I.10 :

$$\text{Log} \left(\frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{I. 10})$$

La constante cinétique k_1 (min^{-1}) est déduite, de la pente de la droite représentant $\text{Log} \left(\frac{q_e - q_t}{q_e} \right)$ en fonction du temps.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (généralement les 20 à 30 premières minutes) (*J. Osnick, 2009*)

- **Modèle du pseudo second ordre de Ho**

Pour traduire l'existence d'un équilibre entre une espèce en solution et l'espèce adsorbée, *Ho, (2006)* a proposé l'équation I.11 qui décrit un plus large ensemble de résultats d'adsorption

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 11})$$

A partir des conditions aux limites ($t=0, q=0$) et ($t=t, q=q_t$), l'intégrale de l'équation I.11 donne l'expression I.12 :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I. 12})$$

La forme linéaire de l'équation I.12 est représentée par la relation I.13 :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I. 13})$$

La constante de vitesse k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) déterminée graphiquement à l'aide du tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps permet d'évaluer la vitesse initiale h à partir de l'expression I.14 :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{I. 14})$$

b) Modèles de transfert de matière.

Dans le but de décrire la cinétique de biosorption, des modèles de diffusion (externe et interne) ont été également appliqués.

- **Modèle de transfert de matière externe**

Le transfert de matière par diffusion à travers une barrière a été quantifié par Fick dès 1855. Sous l'effet de l'agitation, la diffusion du soluté de la solution vers le film peut être négligée. Le transfert de masse externe sera donc limité à la diffusion à travers le film liquide jusqu'à la surface de la particule (*N. Yeddou, 2007*). Cependant l'application de ce modèle nécessite à prendre en considération les hypothèses simplificatrices suivantes:

- ❖ La concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$;
- ❖ L'épaisseur de la couche limite est constante ;
- ❖ La diffusion intraparticulaire est négligeable ;
- ❖ Le gradient de concentration est constant et, est proportionnel à l'écart entre les concentrations de la solution homogène et de la solution à l'interface liquide-solide.

Sphan et *Schlunder*, (1975) ont établi l'équation (I.15) décrivant le transfert de matière à travers le film liquide.

$$\frac{dC_t}{dt} = -\beta S(C_t - C_{st}) \quad (I.15)$$

Avec C_{st} concentration du soluté à l'interface liquide-solide (mg. L^{-1}).

L'expression de C_{st} (I.16), est déterminée à partir de l'équation (I.15)

$$C_{st} = C_t + \frac{1}{\beta S} \frac{dC_t}{dt} \quad (I.16)$$

L'équation générale du bilan massique dans le cas d'une sphère de rayon initiale r_0 est donnée par l'expression I.17 (*McKay, 1991*) :

$$\varepsilon \frac{\partial C_r}{\partial t} + \rho_{app} \frac{\partial q_r}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 C_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right] \quad (I.17)$$

Avec : ε porosité du matériau adsorbant, ρ_{app} masse volumique apparente du biosorbant (Kg. m^{-3}) et D_i le coefficient de diffusion.

Les conditions aux limites adoptées sont représentées par les équations I.18, I.19 et I.20 :

$$D_i \left(\frac{\partial C_r}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \beta (C_t - C_{st}) \quad (I.18)$$

$$\frac{\partial C_r}{\partial r} = 0 \quad \text{à } r = 0 \quad (I.19)$$

$$C_r = 0 \quad \text{à } t = 0 \quad \text{pour } 0 \leq r \leq r_0 \quad (I.20)$$

L'équilibre est défini par l'isotherme de Langmuir dont la forme différentielle est exprimée selon l'équation I.21 :

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial C_r} \left(\frac{K C_r}{1 + k_L C_r} \right) \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (I.21)$$

L'équation I.15 devient :

$$C_s \frac{dq_t}{dt} = \beta S (C_t - C_{st}) \quad (I.22)$$

Avec C_s la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide (mg. L^{-1}) ;

En supposant que $k_L C_r \geq 1$ et K constant, l'équation I.21 devient :

$$\frac{dq_t}{dt} = K \frac{dC_{st}}{dt} \quad \text{quand } t = 0, q_t = 0 \quad (I.23)$$

En combinant les équations I.22 et I.23 et après intégration, nous obtenons l'équation I.24 traduisant l'évolution de la concentration du soluté en fonction du temps sous sa forme simplifiée :

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + K C_s} \right] = \ln \left[\frac{K C_s}{1 + K C_s} \right] - \frac{1 + K C_s}{K C_s} \beta S t \quad (I.24)$$

Dans ce modèle, McKay (1991) prend en considération la porosité de l'adsorbant dans le calcul de la surface externe.

$$S = \frac{6 C_s}{d_p \rho_{app} (1 - \varepsilon)} \quad (I.25)$$

En portant $\ln \left[\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+K C_s} \right]$ en fonction du temps, la pente et l'intersection de l'ordonnée à l'origine conduisent aux valeurs de β .

Où:

C_t : Concentration au temps t (mg.L⁻¹) ;

β : Coefficient de transfert externe (m.s⁻¹) ;

S : Surface externe par unité de volume de la solution à traiter (m⁻¹) ;

ρ_{app} : masse volumique apparente de l'adsorbant (kg.m⁻³) ;

d_p : Diamètre moyen de la particule (m) ;

K : Constante de Langmuir ($K = q_m k_L$) (L.g⁻¹).

- **Modèles de diffusion intraparticulaire**

Plusieurs modèles privilégiant une diffusion intraparticulaire comme étape cinétiquement limitante ont été développés. Dans cette étude, les modèles de Weber et Morris et d'Urano et Tachikawa ont été appliqués pour décrire la cinétique de biosorption.

- **Modèle de Weber et Morris (1963)**

Weber et *Morris*, (1963) ont établi un modèle (équation I.26) pour décrire une diffusion intraparticulaire en supposant qu'elle est limitante.

$$q_t = k_i t^{0,5} + C \quad (I.26)$$

Où :

k_i représente le coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg.g⁻¹.min^{-0,5}) ; et C est une constante due à la présence d'une résistance dans le film liquide.

Le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet d'évaluer le coefficient de vitesse de diffusion k_i

- **Modèle d'Urano et Tachikawa (1991)**

Le modèle développé par *Urano* et *Tachikawa*, (1991) est donné par l'équation (I.27) :

$$\ln\left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right] = -\frac{4\pi^2 D_i}{d_p^2} t \quad (1.27)$$

Où :

D_i : est le coefficient de diffusion intraparticulaire (m^2s^{-1}) ;

d_p : représente le diamètre moyen des particules (m) ;

En portant $\ln\left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right]$ en fonction du temps, la pente de la droite obtenue conduit à la valeur du coefficient de diffusion D_i .

I.5. Travaux antérieurs

I.5.1. Introduction

L'élimination des colorants et du Cr(VI) par adsorption sur des charbons actifs a été longtemps utilisée et a donné de bons résultats. Cependant, ce matériau présente des inconvénients du point de vue économique et s'avère parfois inefficace vis-à-vis de certains polluants. De ce fait, l'utilisation de déchets à moindre coût pour l'élimination de ce type de polluants a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche.

Dans ce contexte, nous présenterons dans cette partie, une synthèse des principaux travaux réalisés portant sur l'élimination des colorants textiles et du Cr(VI) par biosorption sur des déchets non conventionnels.

I.5.2. Travaux relatifs aux colorants textiles

Ho et McKay, (1998) ont montré que la sciure de bois de sapin favorise la biosorption des colorants textiles et que la capacité de fixation des colorants basiques est nettement plus élevée que celle des colorants acides. L'étude menée sur la biosorption du bleu Astrazon (BB69) par cette biomasse a montré une capacité maximale de biosorption de 77 mg. g^{-1} à une température de 80°C .

Noroozi et al, (2007) ont utilisé dans leurs travaux, la chrysalide de ver à soie qui est un déchet des industries de filature de soie comme biosorbant pour l'élimination du bleu basique 41 (BB41). Ils ont montré que l'équilibre de biosorption est bien décrit par les modèles de Langmuir et de Freundlich, et que la biosorption dépend du pH de la solution. Une

biosorption significative du colorant est obtenue pour une concentration en colorant de 200 mg.L⁻¹ à pH compris entre 4 et 9, à T= 30°C et une dose de biosorbant de 4 g.L⁻¹.

Batzias et al, (2009) suggèrent que la paille de blé hydrolysée est un biosorbant adéquat pour l'élimination des deux colorants textiles (le bleu de méthylène et le rouge basique 22). Il a été constaté, que le traitement de ce biosorbant par l'acide sulfurique améliore considérablement la capacité de biosorption.

Saha et al, (2010) se sont intéressés à la modélisation de la biosorption du vert basique 4 par la poudre de coquillage. Ils ont remarqué que la quantité adsorbée du colorant sur ce matériau dépend des paramètres de fonctionnement tels que : le temps de contact, la taille des particules, la concentration initiale du colorant et le pH de la solution. Une valeur de l'énergie d'activation de 15,77 kJ.mol⁻¹ indique que le processus de biosorption du vert basique 4 sur la poudre de coquillage est physique.

Les travaux de **Deniz et Karaman, (2011)** ont porté sur la rétention du rouge basique 46 sur les feuilles d'arbre de pin. Ils ont constaté que l'isotherme d'équilibre est décrite par le modèle de Langmuir et que la capacité maximale est de 71,94 mg.g⁻¹ à pH= 6. Les résultats des essais menés en Batch ont montré que le processus de biosorption est spontané et endothermique.

Han et al, (2011) se sont intéressés à la fixation du bleu de méthylène sur les feuilles de lotus. Les données expérimentales ont été ajustées à trois modèles : le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Koble-Corrigan. Il a été remarqué que le modèle de Koble-Corrigan décrit correctement les résultats expérimentaux et que la capacité maximale de biosorption est de 221,7 mg.g⁻¹ à T= 20°C. De même, ils constatent que la biosorption suit une cinétique du pseudo-second ordre.

Les graines de poivrons «Capsicum annum » sont utilisées par **Tunali Akar et al, (2011)** pour éliminer un colorant réactif (bleu 49). Un pourcentage d'élimination de 96,62 % est observé pour une dose de biosorbant de 1,6 g.L⁻¹. Pour des concentrations allant de 75 à 500 mg.L⁻¹, l'équilibre de biosorption est décrit par l'équation de Langmuir et la capacité maximale de biosorption obtenue est de 96,35 mg.g⁻¹

Tan et al, (2011) ont utilisé une biomasse sèche « Azolla filiculoides » (parfois dite *Fougère d'eau*) pour décolorer une eau artificiellement contaminée par un colorant textile (orange basique). Ils ont observé que la cinétique est d'ordre 2. Un maximum de biosorption (833,3

mg.g⁻¹) est obtenu à pH= 7 et à T= 23 °C. De plus l'énergie d'activation déterminée par le modèle de Dubinin-Radushkevich est de 8,69 kJ.mol⁻¹.

I.5.3. Travaux relatif aux Cr(VI)

Kumar et al, (2009) ont axé leurs travaux sur l'élimination des ions Cr(VI), Ni(II) et Zn(II) sur une souche bactérienne «*Bacillus brevis* ». Les tests de biosorption effectués, ont montré que la souche bactérienne présente une grande affinité pour le Cr(VI), Ni(II) et Zn(II) avec des rendements d'éliminations de 77,2 % pour le Cr(VI) à pH= 2, de 75,21 % pour le Ni(II) à pH= 6 et de 71,6 % pour le Zn(II) à pH= 4.

L'influence du pH sur la cinétique d'élimination du Cr(III) et du Cr(VI) sur les noyaux d'olives a été examinée par *Blázquez et al, (2009)*. Les résultats obtenus montrent que la biosorption de ces ions est très affectée par le pH du milieu. Après un temps d'équilibre 120 min, un rendement d'élimination de 90 % est obtenu à pH compris entre 4 et 6 pour le Cr(III). Pour le Cr(VI), le rendement d'élimination atteint à pH égal 2 est de 80 %.

Singh et al, (2009) ont examiné la possibilité d'élimination du Cr(VI) par le son de blé en solution aqueuse. L'étude de l'influence de divers paramètres opératoires (le pH, la concentration initiale de Cr(VI), la masse de biosorbant et la température) a montré que le maximum de biosorption (310,58 mg.g⁻¹) est obtenu à pH= 2, pour une concentration égale à 200 mg.L⁻¹ et à T= 40°C. Ils ont montré aussi une concordance des résultats expérimentaux avec le modèle du pseudo- second ordre.

Les travaux de *Khambhaty et al, (2009)* montrent que le champignon marin «*Asperillus niger* » est un biosorbant adéquat pour l'élimination du Cr(VI) en solutions aqueuses. Ils ont constaté qu'une capacité maximale de 117,33 mg.g⁻¹ est atteinte à pH= 1, pour une concentration initiale en Cr(VI) égale à 400 mg.L⁻¹ et à T= 50°C. Les paramètres thermodynamiques déterminés montrent que la biosorption du Cr(VI) sur le champignon marin est endothermique.

Manjeet et al, (2009) ont comparé l'efficacité de la coque de riz à l'état naturel et celle activée pour l'élimination du Cr(VI). Les rendements d'élimination sont égaux à 76,5 % et 71,5% respectivement avec la coque de riz activée et non activée pour une dose de biosorbant égale à 20 g.L⁻¹ et à pH= 2. Les résultats obtenus sont bien représentés par les modèles de Freundlich, de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich.

Moussavi et al, (2010) ont testé les déchets de coque de pistache comme biosorbant pour éliminer le Cr(VI) en solution aqueuse. Les résultats des expériences de la biosorption en batch ont montré que le pourcentage de biosorption augmente avec l'augmentation de la température de 5 à 40 °C et que l'élimination maximale (99 %) est obtenue à pH= 2 et une dose de biosorbant de 5 g.L⁻¹. De plus, l'étude cinétique a révélé que le processus de biosorption suit une cinétique du pseudo- second ordre.

Les travaux de *Finocchio et al, (2010)* ont porté sur l'élimination du Cr(VI) sur une algue traitée par méthylation « *Spirulina platensis* ». Les résultats de la biosorption conduite en mode batch montrent qu'à pH compris entre 7-8, le pourcentage d'élimination atteint 80 %. Les données d'équilibres sont en bon accord avec l'isotherme de Langmuir.

Jain et al, (2011) ont étudié la biosorption du Cr(VI) sur les fleurs de tournesol « *Helianthus annuus* » traitées chimiquement. L'effet de quelques paramètres tels que : le pH (2-7), la concentration initiale en Cr(VI) (10-70 mg.L⁻¹) et la dose de biosorbant (0,5-5 g.L⁻¹) a été examiné. Ils constatent que l'optimum de biosorption (90,8 %) est observé à pH= 2, avec une concentration initiale égale à 40 mg.L⁻¹ et à une concentration en biosorbant égale à 5 g.L⁻¹. La capacité maximale de biosorption est de l'ordre de 7,2 mg.g⁻¹.

Kurniawan et al, (2011) ont étudié la biosorption du Cr(VI) sur les coquilles de durian. Les expériences ont été conduites en batch à différentes température et différents pH. Ils ont montré que l'équilibre de biosorption est décrit par les modèles de Langmuir et de Freundlich, et que la cinétique du processus de biosorption est du pseudo-premier ordre. La capacité maximale de biosorption est de 117 mg g⁻¹. En outre, l'étude thermodynamique a révélé que le processus de biosorption est spontané et endothermique.

De leur part, *Chen et al, (2011)* ont utilisé les tiges de maïs traitées chimiquement pour la rétention du Cr(VI) en solution aqueuse. Les résultats de leurs essais menés en batch, montrent que le modèle du pseudo second ordre permet de corrélérer de manière satisfaisante les données expérimentales, et que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante. Une capacité maximale de biosorption (200 mg.g⁻¹) a été obtenue à T= 30 °C.

I.5.4. Conclusion

Il apparaît de cette synthèse que la biosorption est l'une des techniques, la plus appropriée pour l'élimination des colorants et du Cr(VI) mettant à profit les propriétés physico-chimiques des biosorbants et des adsorbats.

De nombreux travaux réalisés ont mis en évidence les propriétés sorptives de quelques matériaux adsorbants non valorisés et souvent considérés comme déchets.

Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats expérimentaux relatifs aux essais de biosorption d'un colorant basique BB41 et d'un métal Cr(VI) et l'effet des différents paramètres physico-chimiques sur les performances de biosorption de ces polluants sur une biomasse marine. Au préalable, une étude de caractérisation du biosorbant sera réalisée.

Chapitre II :

Présentation et caractérisation du biosorbant

II.1. Introduction

La biosorption sur une biomasse végétale est une technique très efficace dans le traitement des effluents chargés en colorants et en métaux. En effet, la mise en œuvre de biomatériaux, d'origine végétale a suscité un intérêt particulier des chercheurs ces deux dernières décennies. C'est dans ce sens, que nous nous sommes proposés dans cette étude, d'examiner les performances d'une biomasse marine, en l'occurrence les feuilles de *Posidonia Océanica* (FPO) vis-à-vis d'un colorant basique BB41 et d'un métal Cr(VI).

Ce choix a été fixé en raison de sa disponibilité. En effet, la posidonie est une espèce endémique de la méditerranée.

II.2. Origine et présentation

La posidonie tire son nom du dieu grec de la mer Poséidon. Elle constitue un élément clé dans l'équilibre de l'écosystème marin de la mer méditerranée.

La posidonie n'est pas une algue mais une plante à fleurs avec des feuilles en forme de ruban. Les feuilles mesurent en moyenne de 40 à 80 cm, mais peuvent atteindre jusqu'à 1,2 m de longueur pour 1 cm de large. On distingue dans la posidonie 3 catégories de feuilles : les feuilles adultes à l'extérieur, les intermédiaires au milieu et les juvéniles au centre. Dans cette étude, les feuilles adultes à l'extérieur ont été utilisées.

Cette plante représentée sur la figure II.1 est formée de tiges de consistance ligneuse qui sont généralement enfouies dans le sédiment (rizhomes). Ils peuvent être plagiotropes (rampants) ou orthotropes (dressés).



Figure II.1 : Herbier à *posidonia océanica*

II.3. Préparation de la biomasse

Les feuilles de *Posidonia Océanica* (FPO), représentant un matériau non conventionnel, ont été collectées sur une plage de Jijel (côte est d'Algérie). Ces feuilles ont été manuellement séparées, lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés tels que le sable et le sel absorbés à la surface. Le processus de lavage a été poursuivi jusqu'à ce que la valeur de la conductivité se stabilise. Par la suite, le biosorbant a été coupé en lanières de 2 à 4 cm de longueur, puis séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 h. Ce dernier a été broyé, puis tamisé, afin de récupérer des particules de taille homogène (200 µm) et conservé dans un dessiccateur pour usage ultérieur.

II.4. Caractérisation de la biomasse

Dans le but de préciser amplement la structure du biosorbant et de mieux cerner les mécanismes impliqués lors du processus de biosorption des deux polluants choisis, sur ce matériau, une caractérisation de ce dernier a été entreprise.

II.4.1. Caractérisations physiques

II.4.1.1 Caractéristiques physiques du biosorbant

Les grandeurs physiques caractérisant les FPO ont été déterminées expérimentalement dont le mode opératoire est décrit en *annexe 2*. Il apparait des résultats obtenus (tableau II.1) une faible valeur de la surface spécifique ce qui signifie que ce biosorbant présente une très faible porosité.

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques et texturale des feuilles de *Posidonia*

Paramètres	valeurs
Surface spécifique BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	6,4546
Humidité (%)	16
Masse volumique apparente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0,512
Masse volumique réelle ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3,42
Diamètre moyen (μm)	200

II.4.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une analyse qualitative, pouvant notamment nous fournir des informations sur l'aspect morphologique et textural de la biomasse. L'analyse de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un appareil de type JEOL JSM 6360.

Le micrographe MEB des FPO (Figure II.2) montre que la biomasse présente une structure fibreuse, très compacte. Par ailleurs, la section transversale indique que la surface des FPO est peu poreuse. Ce résultat a été confirmé précédemment par la faible valeur de la surface spécifique. En effet, comme toutes les fibres lignocellulosiques, les feuilles de posidonia sont constituées de plusieurs microfibrilles holocellulosiques, qui sont reliées entre elles par la lignine.

Cependant, une étude plus approfondie pourrait nous renseigner de manière plus précise sur la morphologie et la dimension des pores des FPO.

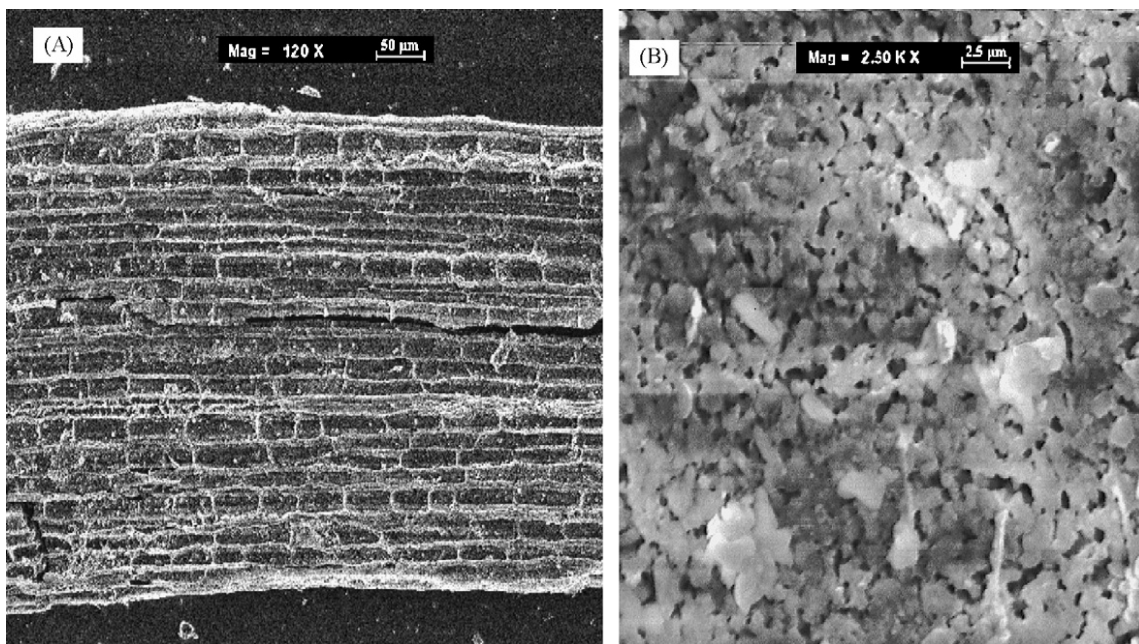


Figure II.2: Observation de la biomasse par MEB (A) surface externe, (B) section transversale

II.4.2. Caractérisations chimiques

II.4.2.1 Analyse élémentaire

La composition chimique de la biomasse a été déterminée à l'aide d'un analyseur élémentaire type CARLO ERBA 1106. Par ailleurs la composition biochimique a été évaluée en effectuant des analyses standards (Klason lignine) pour la lignine, (pentosane) pour l'hémicellulose et pour la cellulose (Kurssher et méthode Hoffer). Les résultats relatifs à la composition chimique et biochimique des FPO sont regroupés dans le tableau II.2.

L'examen de ce dernier révèle que le carbone et l'oxygène sont les principaux constituants. En effet les pourcentages obtenus sont respectivement de 48.87 % et de 38.03 %. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par de nombreux auteurs dans le cas des biomasses lignocellulosiques (*S. Gaspar et al., 2007, C. J. Valle et al., 2005* et *G. G.*

Stavropoulos et al., 2005). Nous notons également la présence d'une teneur non négligeable de fer, de silicium et d'aluminium, ces derniers peuvent être impliqués dans le processus d'échange de ligand. En outre, le taux important en calcium (5,05 %) favorise la fixation de métaux par échange d'ions (*J. P. Chen et al., 2002 ; S. Saygidoger et al., 2005; N. Fiol et al., 2006*).

La composition biochimique montre que l'holocellulose constitue la composante majoritaire des FPO (61,8 %), ceci est caractéristique de biosorbant d'origine végétale. Le taux de lignine relativement élevé (29,8 %) indique que les FPO pourraient être considérées comme un précurseur prometteur pour la préparation d'un charbon actif (*D. M. Mackay, 1982*).

Tableau II.2 : Composition biochimique et chimique des FPO.

Composition biochimique (%)										
Cellulose			Hémicellulose				Lignine			
40			21,8				29,8			
Composition chimique (%)										
C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
48,87	38,03	0,21	0,56	0,6	1,36	2,07	0,37	0,37	5,05	2,51

II.4.2.2 Propriétés chimiques de surface

Dans le but d'identifier la nature chimique de surface de la biomasse, nous avons déterminé le pH point zéro charge (pH_{PZC}). En général, un biosorbant possède des propriétés d'échanges d'ions à la surface. Il existe une relation entre la capacité d'échange et la charge de surface portée par le biosorbant.

Le point de charge nulle représente le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives de cette même surface.

Dans cette étude, le pH zéro charge de surface du biosorbant a été déterminé par la méthode rapportée par *Khan et al., (2007)*. Cette méthode consiste à introduire dans une série d'erlenmeyers de 100 ml, 50 ml de KNO_3 (0,01 M) à différents pH initiaux variant de 1 à 12 par ajout de HCl (1N) ou de NaOH (1N) à température ambiante. Après avoir noté les pH initiaux, on ajoute dans chaque erlenmeyer 0,05 g de biosorbant. L'ensemble est agité pendant 48 heures ; après filtration, le pH final du surnageant est déterminé. Le tracé du pH final en fonction du pH initial (figure II.3) permet d'évaluer le pH_{PZC} . L'abscisse du point

d'intersection entre la courbe obtenue et la première bissectrice correspond au pH_{PZC} . La valeur obtenue de ce paramètre égale à 7,24 confère au biosorbant un caractère neutre. Le même ordre de grandeur a été obtenu par *Izquierdo et al, (2010)*.

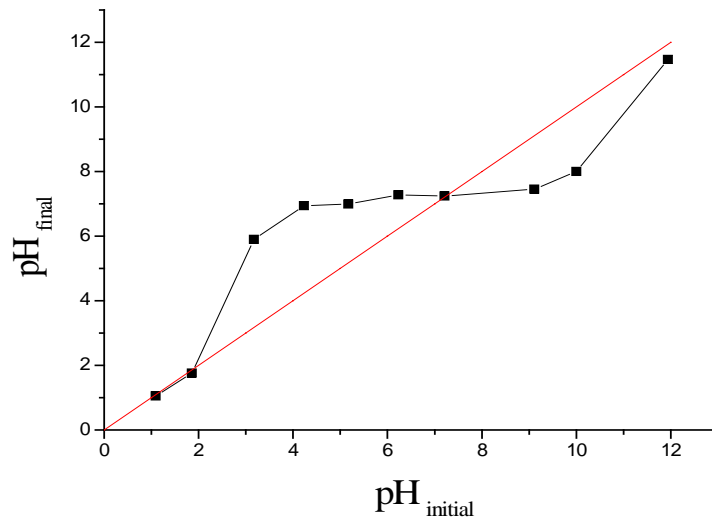


Figure II.3 : Détermination du point de charge nulle des FPO

II.4.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Afin de déterminer les groupements fonctionnels intervenant dans le processus de biosorption des deux polluants étudiés, une analyse par spectroscopie infrarouge des FPO a été effectuée. Le spectre IR a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge de type Perkin Elmer FTIR 2000 sur une gamme de 500 à 4000 cm^{-1} .

Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption qui lui correspond une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre.

L'étude spectroscopique FTIR du biosorbant avant biosorption (figure II.4) permet de caractériser les groupements fonctionnels présents à sa surface.

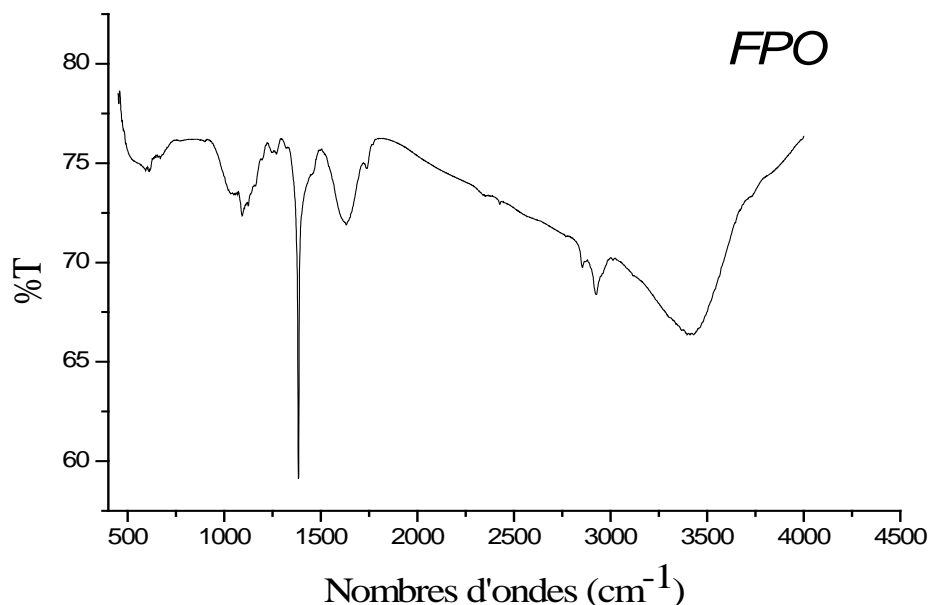


Figure II.4 : Spectre IR des FPO

- Le pic large à 3411 cm^{-1} est attribué aux liens -NH et -OH des amines, des alcools et des acides carboxyliques ;
- Le pic à 2923 cm^{-1} est dû probablement au lien -CH du groupement méthyle -CH₃ ;
- Le pic à 2852 cm^{-1} est attribué au lien -CH du méthylène -CH₂ ;
- Le pic à 2927 cm^{-1} est dû au lien Si-H du silane ;
- Le pic à 1738 cm^{-1} est attribué au groupement C=O des acides carboxyliques et des amides ;
- Le pic à 1383 cm^{-1} est dû au lien S=O ;
- Les pics à 1044 et 1030 cm^{-1} sont dus aux vibrations symétrique et asymétrique du lien C-O-S=O ;
- Le pic à 609 cm^{-1} est dû à la vibration de déformation du lien C-O-S=O ;

En outre, nous notons que OH, NH, C=O et N-C=O sont les principaux groupements des polypeptides, alors que, C-OH des alcools et C-O-C-CH₂ sont les principaux groupements d'un polysaccharide.

Il ressort de l'ensemble des groupements fonctionnels que ce biosorbant est probablement de nature glycoprotéique sulfaté.

Des résultats similaires ont été obtenus par *Sun et al, (2006)* et *Baran et al, (2007)*

II.5. Conclusion

Il ressort des résultats de l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales du biosorbant choisi que les feuilles de *Posidonia oceanica* pourraient être considérées comme un matériau prometteur qui peut être utilisé en tant que biosorbant efficace pour l'élimination de nombreux polluants.

Le prochain chapitre sera consacré à l'étude expérimentale mettant à profit les propriétés de ce biosorbant dans l'application d'un procédé de dépollution d'une eau contaminée par une substance organique (Bleu Basique 41) et une substance inorganique (Chrome hexavalent) par biosorption.

Chapitre III :

Etude paramétrique de la biosorption

du BB41 et du Cr (VI)

III.1. Introduction

Ce chapitre débute par une étude paramétrique de la biosorption d'un colorant basique **BB41** et d'un métal **Cr (VI)** sur les feuilles de *Posidonia océanica* (FPO). Dans le but de fixer les conditions opératoires requises pour une meilleure rétention de l'adsorbat, l'effet de quelques paramètres clés tels que le temps de contact, la concentration de biosorbant, la concentration initiale en polluant, la température et le pH du milieu sur le rendement d'élimination a été étudié.

III.2. Matériels et méthodes

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi pour nos essais le BB41 dont les caractéristiques sont données en *annexe 3* et le Cr(VI). Le choix de ces polluants a été motivé par le fait qu'ils sont caractérisés par une importante toxicité.

III.2.1. Préparation des solutions

Le BB41 étudié est utilisé en produit commercial non purifié afin que les résultats soient les plus proches que l'on pourrait obtenir sur un effluent industriel.

Pour le Cr(VI), il est préparé à partir du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ (MERCK 99%).

Les solutions mères de BB41 et de Cr(VI) ont été préparées en faisant dissoudre respectivement une quantité déterminée de BB41 et de $K_2Cr_2O_7$ dans de l'eau distillée de façon à obtenir une concentration égale à 1 g.L^{-1} . Elles sont renouvelées chaque semaine. Les autres concentrations sont obtenues par dilutions successives.

III.2.2. Protocole analytique

Le colorant est analysé directement par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 610nm, quant au Cr(VI), son analyse a été réalisée selon la méthode colorimétrique standard (*Greenberg et al., 1985*) dont le protocole est décrit en *annexe 3*.

III.2.3. Protocole expérimental

Les expériences de biosorption ont été réalisées en triplicata, en mettant dans un réacteur en verre à double paroi (permettant de maintenir la température constante) de capacité de 250 ml une quantité définie de biosorbant préalablement séché en contact avec 100 ml d'une solution aqueuse de polluant de concentration donnée à température constante fixée par un bain thermostatique.

Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant un intervalle de temps fixé à une vitesse de 500 tr.min^{-1} (figure III.1).

Les prélèvements effectués à des temps réguliers sont centrifugés à 2000 tr.min^{-1} pendant 5 min et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque **SHIMADZU 1800**.

Le pH de la solution est ajusté par ajout d'une solution de HCl (0,1 N) ou de NaOH (0,1 N) à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna.



Figure III.1 : Dispositif expérimental

Le rendement d'élimination (R%) et la quantité de polluant adsorbé par gramme de biosorbant à un instant t (q_t) sont déterminés par les relations III.1 et III.2:

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III. 1})$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_s} \quad (\text{III. 2})$$

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact a été examinée pour la biosorption du BB41 et du Cr(VI). Dans ce sens, une série d'essais a été effectuée afin de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre chimique de l'opération de fixation des deux polluants sur les feuilles de posidonie dont les conditions opératoires sont données dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Conditions opératoires des cinétiques de biosorption des deux polluants.

	BB41	Cr(VI)
Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	100	50
Concentration de biosorbant (g.L ⁻¹)	0.7	3
Température (°C)	25	30
pH initial	9	1
Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	500	500

Les figures (III.2 et III.3) représentant l'évolution du rendement d'élimination des deux polluants en fonction du temps, mettent en évidence trois parties :

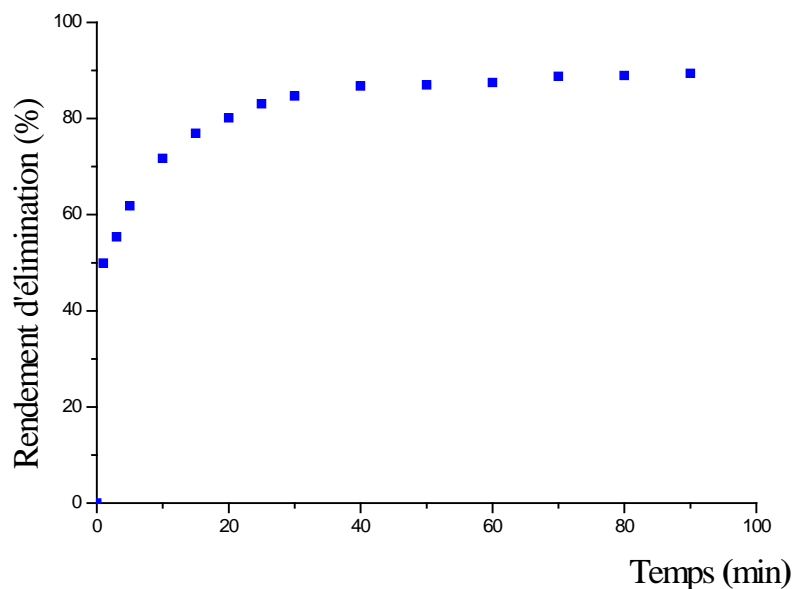


Figure III.2 : Cinétique de biosorption du BB41

$C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_s = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 9$, $V = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

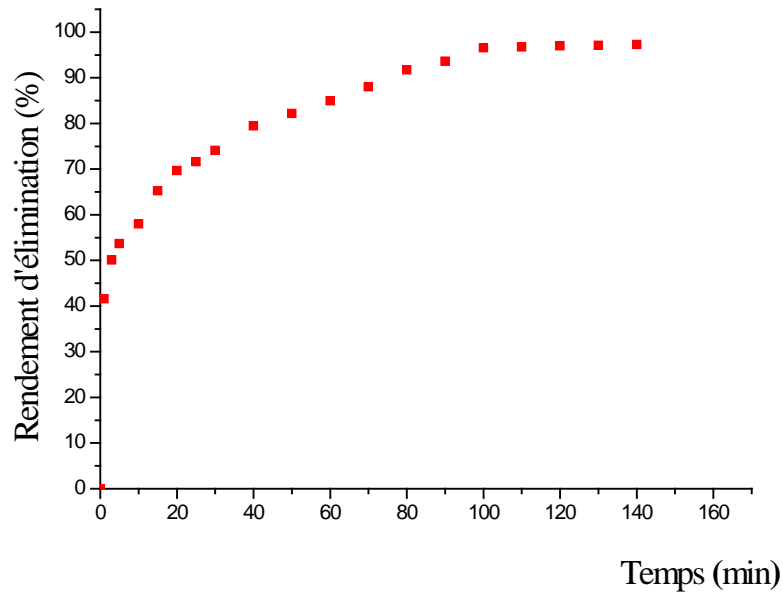


Figure III.3 : Cinétique de biosorption du Cr(VI)

$C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_s = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$, $V = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

- La première partie révèle une augmentation rapide de la biosorption avec un rendement d'élimination de l'ordre de 83,8 % pour le BB41 et de 69,7 % pour le Cr(VI) au bout de 10 et de 20 min respectivement. Ce phénomène peut être expliqué par le fait, d'une part qu'au début de la biosorption, tous les sites actifs de la surface du biosorbant sont vacants et d'autre part le gradient de concentration est relativement important.
- La deuxième partie de 10 à 30 min pour le BB41 et de 20 à 80 min pour le Cr(VI), la biosorption devient plus lente. Ceci peut être dû à la diminution du nombre de sites actifs.
- La troisième partie est représentée par un palier correspondant à l'établissement d'un l'équilibre entre la vitesse de biosorption et celle de désorption. Des rendements d'élimination de l'ordre de 89,38 % pour le BB41 et de 96,54 % pour le Cr(VI) sont obtenus au bout de 60 et de 100 min respectivement.

Des temps d'équilibre de même ordre de grandeur ont été obtenus dans la littérature (tableau III.2).

Tableau III.2 : Temps d'équilibre de quelques colorants et du Cr(VI) sur des biosorbants naturels.

biosorbant	Adsorbat	Temps d'équilibre (min)	références
Sciure de bois	Bleu Basique 9	70	<i>Garg et al., 2004</i>
Algue <i>Pterocladia capillacea</i>	Cr (VI)	60	<i>A. El Nemr et al., 2011</i>
tiges de maïs	Cr (VI)	25	<i>Suhong Chen et al., 2011</i>
Antibiotique <i>P. mutilus</i>	Bleu Basique 41	40	<i>N. Yeddou, 2011</i>
coque de pistache	Cr (VI)	70	<i>G. Moussavi et al., 2010</i>

De ces résultats, un temps d'équilibre choisi pour la suite de nos essais est de **60** min pour le BB41 et de **100** min pour le Cr(VI).

III.3.2. Influence du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude de biosorption puisqu'il influe d'une part sur l'état d'ionisation des sites actifs à la surface du biosorbant et d'autre part sur le diagramme de prédominance des différentes espèces du chrome en solution. L'effet de ce facteur sur l'évolution du rendement d'élimination a été examiné sur une gamme de pH variant entre 1 et 5 pour le Cr(VI) et entre 3 et 11 pour le BB41. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.4 et III.5.

D'après la figure III.4, nous constatons que le rendement d'élimination du BB41 augmente dans le même sens que le pH jusqu'à atteindre une valeur maximale de 89,38 % à pH égal à 9. En effet les rendements d'élimination observés aux pH acides sont faibles. Ceci peut être expliqué d'une part que dans cette gamme de pH, une augmentation de la concentration en ions H_3O^+ dans le système entraîne un phénomène de compétition pour les sites actifs de la surface du biosorbant. D'autre part, pour des pH acides, une fraction des groupements fonctionnels de la surface du biosorbant se trouve sous une forme protonée ce qui entraîne une diminution des interactions entre le colorant et la surface du biosorbant due à l'affaiblissement des interactions dipôle-dipôle et à une légère répulsion électrostatique. Cependant, aux pH basiques, les groupements fonctionnels se trouvant sous leurs formes déprotonée, confèrent à la surface du biosorbant une charge globale négative, ce qui explique l'augmentation du rendement d'élimination dans cette gamme. Ceci est en bon accord avec la valeur du pH_{PZC} qui est égale à 7,24.

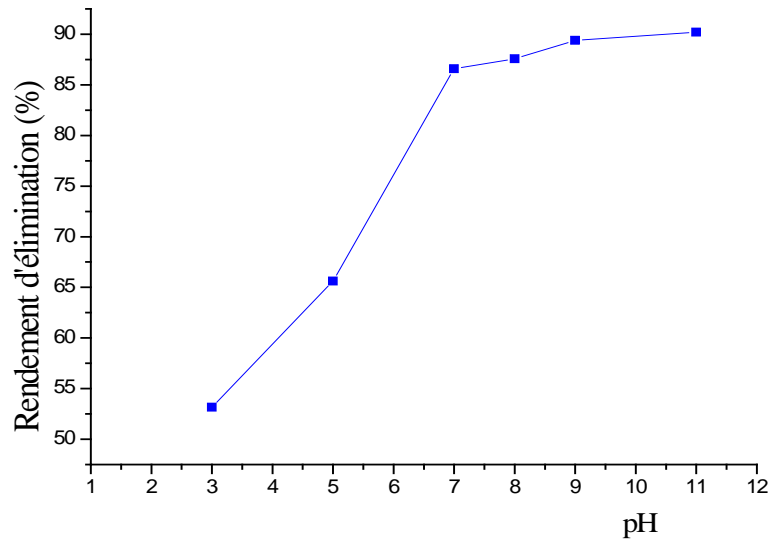


Figure III.4 : Effet du pH sur la biosorption du BB41 sur les FPO ;
 $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_s = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 60 \text{ min}$, $V = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Des résultats similaires ont été rapportés par *Noroozi et al, (2007)*, *Roulia et al, (2008)* et *Yeddou, (2007)* dans le cas de la biosorption du BB 41 sur divers déchets.

Dans le cas du système chrome-FPO, la figure (III.5) montre qu'un rendement d'élimination maximal de Cr (VI) (96,54 %) est obtenu à pH égal à 1. Ceci est dû au fait qu'aux pH acides, les groupements fonctionnels subissent une forte protonation, ce qui confère aux biopolymères pariétaux une charge globale positive. D'autre part, les formes ioniques du Cr(VI) qui peuvent être présentes en solution sont de nature anionique (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ et $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) (*G. Dönmez et Z Aksu, 2002 ; N. Tewari et al., 2005*) et ce pour des pH variant entre 1,5 et 4 (*H. Uzun et al., 2002*) ce qui explique la valeur élevée du rendement d'élimination à pH= 1.

En outre, nous notons une diminution du rendement d'élimination avec la hausse du pH. Ce comportement peut être expliqué par le fait que, plus le pH augmente, plus la solution, se concentre en ions hydroxydes (OH^-) libres qui sont susceptibles de concurrencer les espèces anioniques du Cr(VI) sur les sites actifs de biosorption disponibles à la surface des FPO.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Bayramoglu et al, (2005)*, *Ying et al, (2008)*, *Zainul et al, (2009)* et *El Nembr et al, (2011)* dans le cas de la biosorption du Cr(VI) sur diverses matrices biologiques.

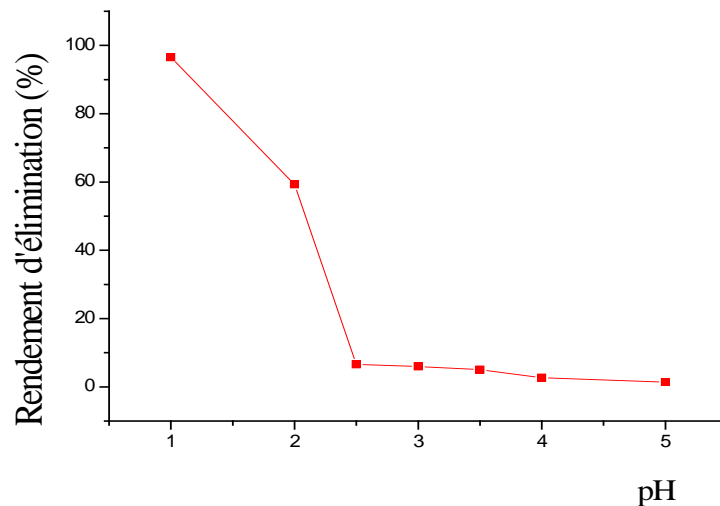


Figure III.5 : Effet du pH sur la biosorption du Cr(VI) sur les FPO ;

$$C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}, C_s = 3 \text{ g.L}^{-1}, t = 100 \text{ min}, V = 500 \text{ tr.min}^{-1}, T = 30 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Concernant l'effet du pH, bien que, les interprétations précédentes sont plausibles, il demeure très difficile d'expliquer son effet sur les mécanismes de biosorption. Ceci est dû à plusieurs variables qui sont impliquées dans le processus de biosorption ainsi qu'à la complexité de la surface du biosorbant et de la chimie des solutions.

III.3.3. Influence de la concentration en biosorbant

Afin de mettre en évidence l'effet de ce paramètre, nous avons fait varier la concentration de biosorbant de 0.1 à 0.7 g.L⁻¹ pour le système BB41-FPO et de 1 à 3.5 g.L⁻¹ pour le système Cr(VI)-FPO.

L'évolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration en biosorbant est représentée sur les figures III.6 et III.7.

Il ressort de ces figures que le rendement d'élimination du BB41 et du Cr(VI) croît d'une façon significative dans la gamme pondérale examinée. Le rendement maximal de rétention obtenu est de 93,13 % pour le BB41 et de 98,92 % pour le Cr(VI) avec des concentrations de 0.7 et de 3.5 g.L⁻¹ respectivement.

L'augmentation du taux de rétention du polluant en fonction de l'augmentation de la concentration en biosorbant est principalement due à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs libres à la surface de la biomasse (*E.I. Unuabonah et al., 2009, F. Deniz et al., 2011*).

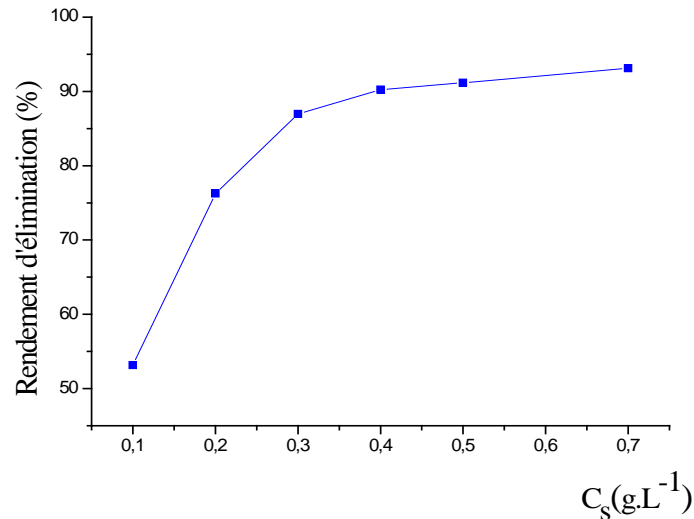


Figure III.6 : Effet de la concentration en biosorbant sur la biosorption du BB41 sur les FPO ;

$C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, pH= 9, $t = 60 \text{ min}$, $V = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

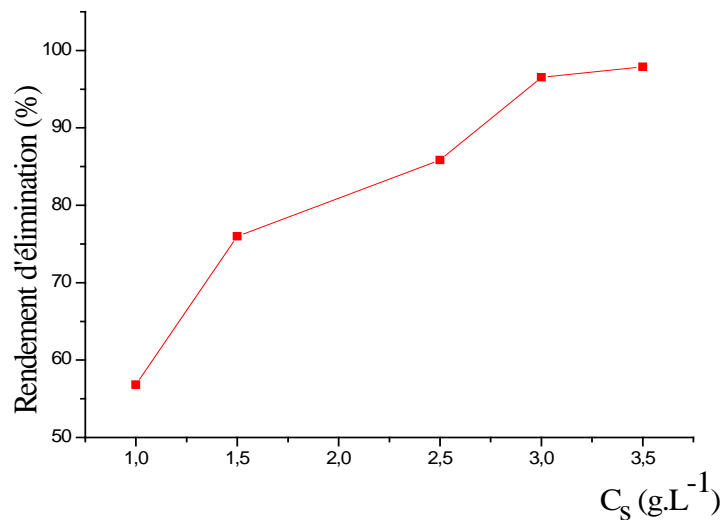


Figure III.7 : Effet de la concentration en biosorbant sur la biosorption du Cr (VI) sur les FPO ;

$C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, pH= 1, $t = 100 \text{ min}$, $V = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cette même tendance a été rapportée par plusieurs chercheurs lors des travaux réalisés par *Ncibi et al*, (2009) qui ont montré qu'une augmentation de la masse d'une algue méditerranéenne « *Enteromorpha spp* » de 0,005 à 1 g induit un accroissement du rendement d'élimination du bleu de méthylène de 37 % à 100 %, et que l'augmentation de la masse des feuilles de lotus de 0,025 à 1 g conduit à une augmentation du rendement d'élimination du

bleu de méthylène de 56 % à 95,1 % (H. Xiuli et al., 2011). De même, des résultats similaires ont été obtenus par Aryal et al, (2011), par Granados-Correa et al, (2009) et par Dakiky et al, (2002) dans le cas de la biosorption du Cr(VI) sur divers déchets.

De ces résultats, nous retiendrons une concentration optimale de 0,4 g.L⁻¹ pour le BB41 et de 3 g.L⁻¹ pour le Cr(VI), qui seront utilisées dans la suite des essais expérimentaux.

III.3.5. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat

L'influence de la concentration initiale de l'adsorbat sur le rendement d'élimination a été étudiée pour des concentrations variant de 30 à 170 mg.L⁻¹ pour le Cr(VI) et de 50 à 500 mg.L⁻¹ pour le BB41. Les autres paramètres sont maintenus constants.

En représentant le rendement d'élimination du BB41 et du Cr(VI) en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat (figure III.8 et III.9), nous avons constaté que la biosorption diminue avec la hausse de la concentration initiale. En effet, le rendement d'élimination diminue de 91,11 % à 56,17 % et de 98,30 % à 62,91 % pour le BB41 et le Cr(VI) respectivement.

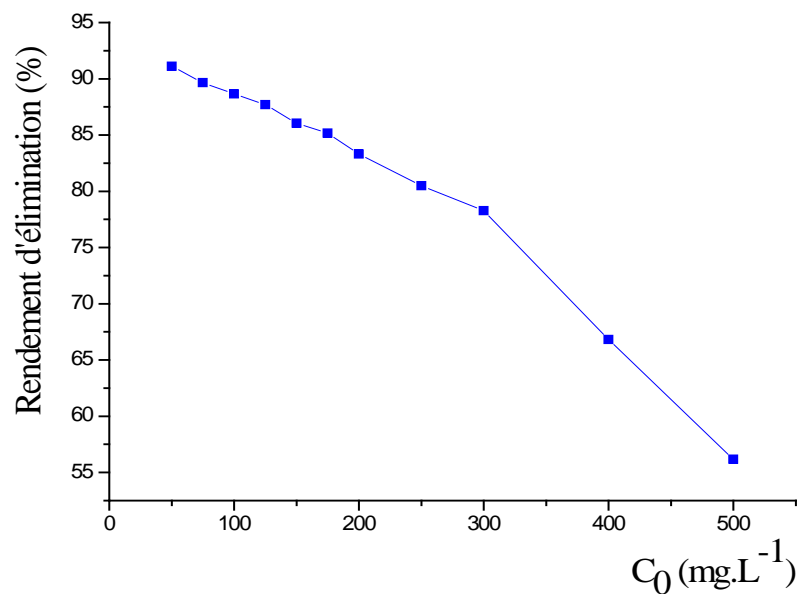


Figure III.8 : Effet de la concentration initiale sur la biosorption du BB41 sur les FPO ;

$C_s = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 9$, $t = 60 \text{ min}$, $V = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

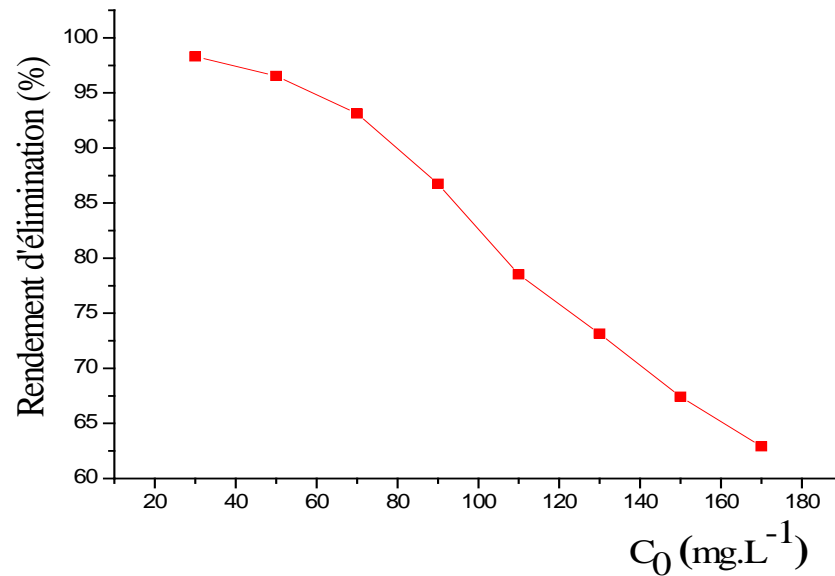


Figure III.9 : Effet de la concentration initiale sur la biosorption du Cr (VI) sur les FPO

$$C_s = 3 \text{ g.L}^{-1}, \text{pH} = 1, t = 100 \text{ min}, V = 500 \text{ tr.min}^{-1}, T = 30 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ce résultat s'explique par le fait qu'aux concentrations élevées en adsorbat, l'accessibilité aux sites actifs est plus difficile (état de saturation des sites actifs du biosorbant) ce qui défavorise le phénomène de biosorption. (*F. Deniz et al., 2011*). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par la littérature (*N.K.Amin, 2009 ; B. H. Hameed et al., 2008 ; L. Khezami et al., 2005*).

III.3.4. Influence de la température

Afin d'examiner l'influence de la température sur la fixation du BB41 et du Cr(VI), des essais ont été menés avec des températures comprises entre 20 et 50 °C pour le système Cr(VI)-FPO et entre 25 et 65 °C pour le système BB41- FPO dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment.

Les résultats représentés sur la figure III.10, montrent une diminution du rendement d'élimination du BB41 avec une augmentation de la température. Ceci signifie que le processus de biosorption du système BB41- FPO est exothermique et s'accompagne d'une libération de chaleur. Les faibles rendements obtenus pour des températures élevées résultent principalement de l'affaiblissement des forces d'interaction entre les sites actifs du biosorbant et les cations du colorant, et aussi entre les molécules du colorant adjacentes sur la phase adsorbée (*N. Barka, 2008*).

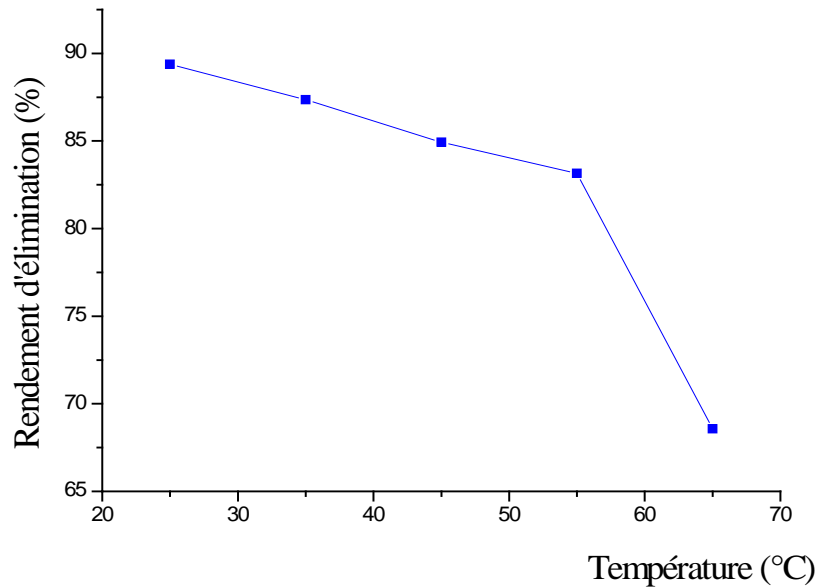


Figure III.10 : Effet de la température sur la biosorption du BB41 sur les FPO ;

$C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_s = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 9$, $t = 60 \text{ min}$, $V = 500 \text{ tr.min}^{-1}$.

Le meilleur rendement d'élimination du BB41 a été obtenu à une température de 25 °C. Un comportement similaire a été observé par *N.Yeddou, (2007)* dans le cas de la biosorption de quelques colorants basiques sur des déchets naturels.

Par ailleurs pour le Cr(VI) (figure III.11), nous avons remarqué que le rendement d'élimination croît avec la température. En effet, une augmentation de la température de 20 à 50 °C induit un accroissement du rendement d'élimination du Cr(VI) de 93,02 % à 98,92 % respectivement.

Contrairement au système BB41-FPO, la biosorption du Cr(VI) par les FPO est un phénomène endothermique. Ce comportement peut être dû à une augmentation relative de la mobilité des ions chromates en solution, ce qui améliore leur exposition sur les sites actifs de biosorption d'une part, et les fait parvenir à des sites difficilement accessibles d'autre part. *Arica et Bayramoglu, (2005)* ont observé le même phénomène.

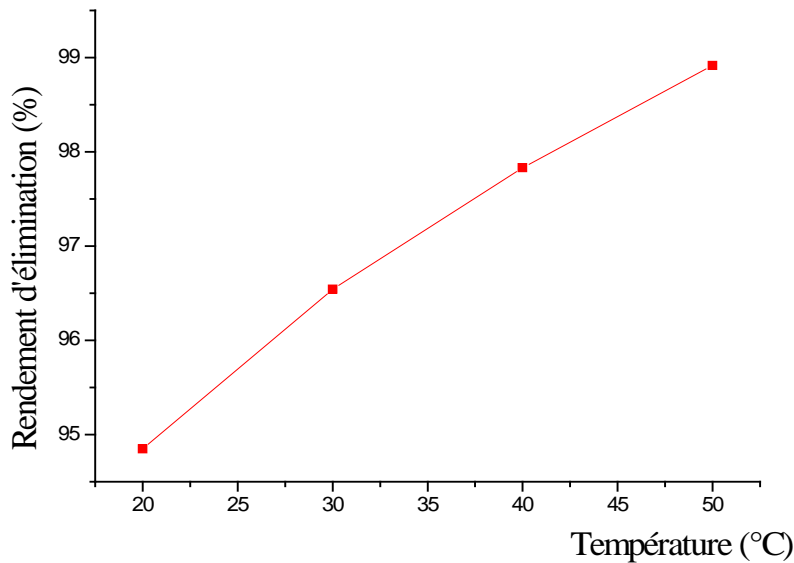


Figure III.11 : Effet de la température sur la biosorption du Cr (VI) sur les FPO ;

$$C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}, C_s = 3 \text{ g.L}^{-1}, \text{pH} = 1, t = 100 \text{ min}, V = 500 \text{ tr.min}^{-1}$$

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les performances d'un biosorbant d'origine marine (FPO) vis-à-vis d'un colorant basique et d'un métal ont été examinées dans une double optique à savoir la détermination du rendement maximal d'élimination à l'équilibre ainsi qu'une optimisation des paramètres opératoires tels que la concentration en biosorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, le pH du milieu et la température.

Il ressort des résultats de cette étude que :

- Les feuilles de POSIDONIA OCEANICA sont très efficaces pour l'élimination des deux polluants choisis ;
- La cinétique de biosorption est rapide pour les deux systèmes considérés ;
- La biosorption est favorisée aux températures basses et aux pH basiques pour le BB41 alors que pour le Cr(VI), elle est favorisée aux températures élevées et aux pH acides ;
- L'aptitude des FPO à éliminer le maximum de colorant et du métal a été observée aux faibles concentrations ;
- La rétention de l'adsorbat croît avec la quantité de biosorbant initiale jusqu'à une certaine concentration donnée.

Chapitre IV :

Etude de l'équilibre et de la cinétique de biosorption

IV.1. Etude de l'équilibre de biosorption

IV.1.1. Introduction

Généralement, l'adsorption est un processus décrit en termes d'isothermes qui représentent la relation entre la quantité de soluté adsorbé et sa concentration dans la solution à l'équilibre, à une température constante. Elle fournit des données physico-chimiques qui permettent d'évaluer l'applicabilité du processus d'adsorption comme une opération unitaire, complète à un système de séparation donné. Afin de définir le type d'isotherme, nous avons réalisé une série d'essais de biosorption en système batch à température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) avec des concentrations variant de 50 à 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et de 30 à 170 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le BB41 et le Cr(VI) respectivement. Le rapport solide-liquide et le pH ont été fixés aux valeurs optimales.

Les résultats obtenus pour les deux systèmes considérés sont illustrés sur les figures IV.1 et IV.2 :

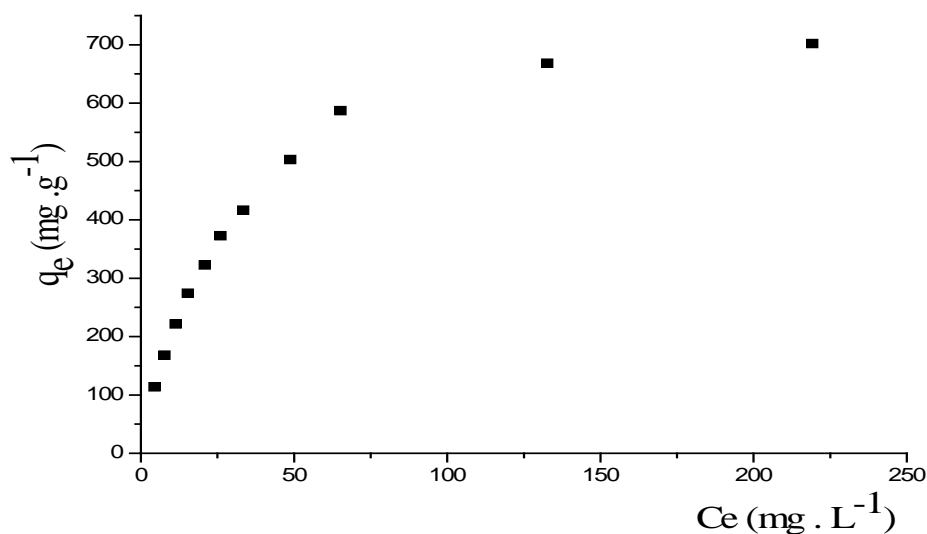


Figure IV.1: Isotherme de biosorption du BB41 par les FPO

D'après la figure IV.1, nous remarquons une augmentation de la capacité de fixation du BB41 aux faibles concentrations d'équilibre. Un palier de saturation apparaît aux concentrations d'équilibre élevées, traduisant une biosorption en monocouche jusqu'à saturation des sites. Cette isotherme montre selon la classification de *Giles et al, (1974)* une forme de type L.

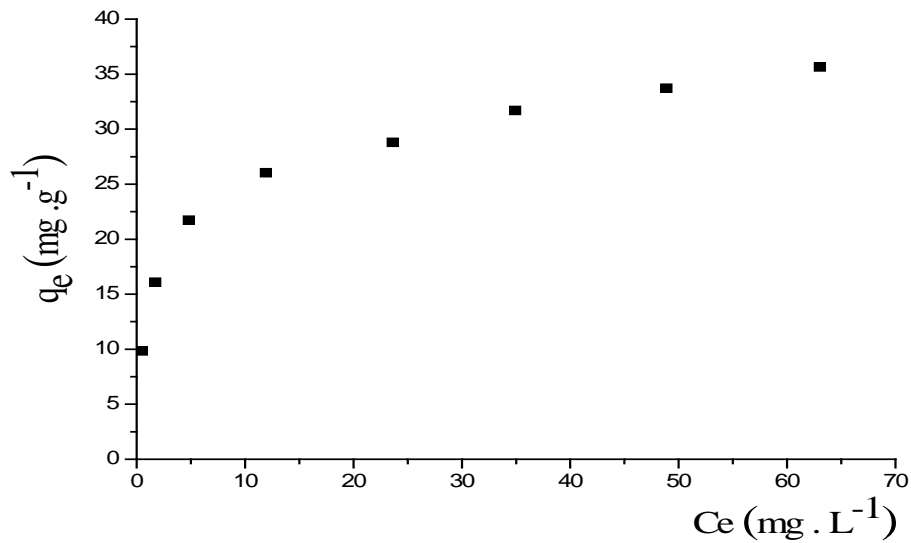


Figure IV.2: Isotherme de biosorption du Cr (VI) par les FPO.

Par contre, pour le système Cr(VI)-FPO (figure IV.2), la capacité de fixation croît avec la concentration d'équilibre et donc le processus de biosorption de ce métal est probablement décrit par une isotherme de type F selon la classification de *Giles et al, (1974)*.

IV.1.2. Modélisation des isothermes de biosorption

Plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés pour décrire les isothermes de biosorption. Dans cette étude, une modélisation du phénomène par ajustement des données expérimentales aux modèles à deux paramètres (Langmuir et Freundlich) et à trois paramètres (Redlich-Peterson, Sips et Toth) a été entreprise dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre.

Le choix du modèle qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales a été vérifié par deux méthodes à savoir la régression linéaire et non linéaire et une analyse statistique. A noter que la détermination des paramètres d'équilibre de la régression non linéaire a nécessité l'utilisation d'un logiciel (**ORIGIN 7.5 SOFTWARE**).

IV.1.2.1. Application de modèles à deux paramètres

L'ajustement des données expérimentales du BB41 et du Cr(VI) aux modèles de Langmuir et de Freundlich sous leurs formes linéaires (figures IV.3 et IV.4) et non linéaires (IV.5 et IV.6), nous a permis de déterminer les principaux paramètres caractérisant chaque modèle (tableau IV.1).

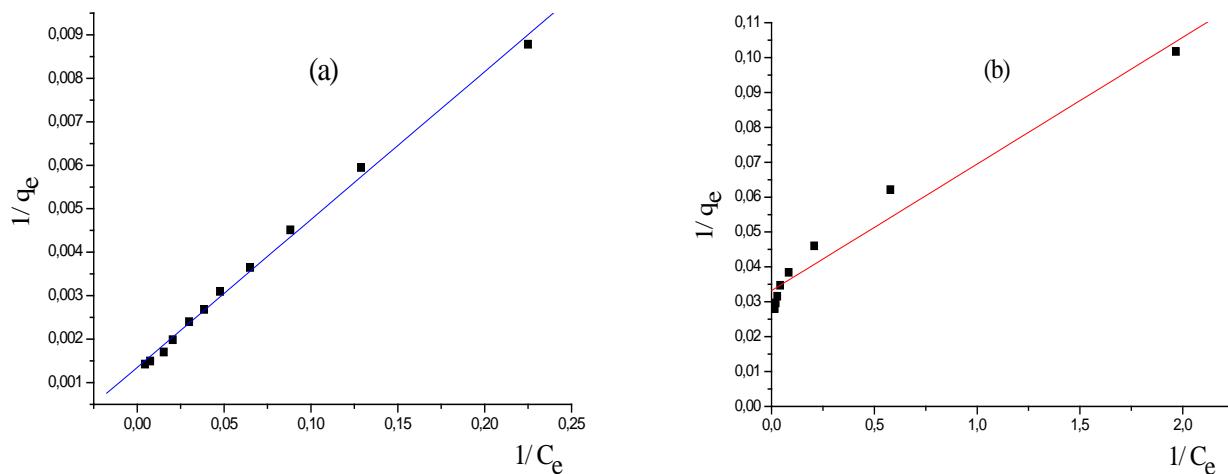


Figure IV.3 : Linéarisation du modèle de Langmuir des deux polluants sur les FPO :

a : BB41 ; b : Cr (VI)

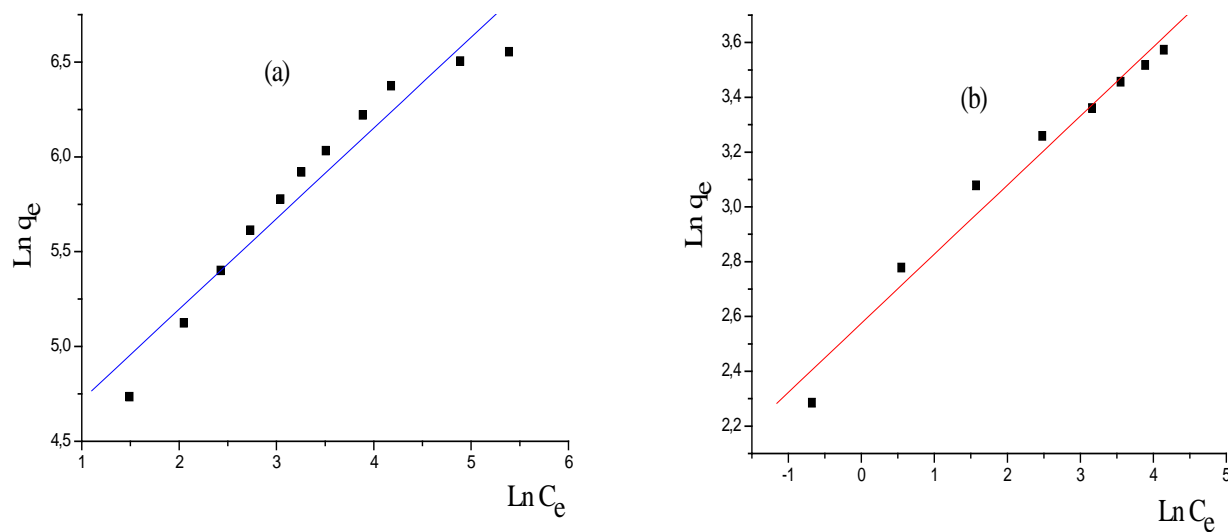


Figure IV.4 : Linéarisation du modèle de Freundlich des deux polluants sur les FPO

a : BB41; b : Cr (VI)

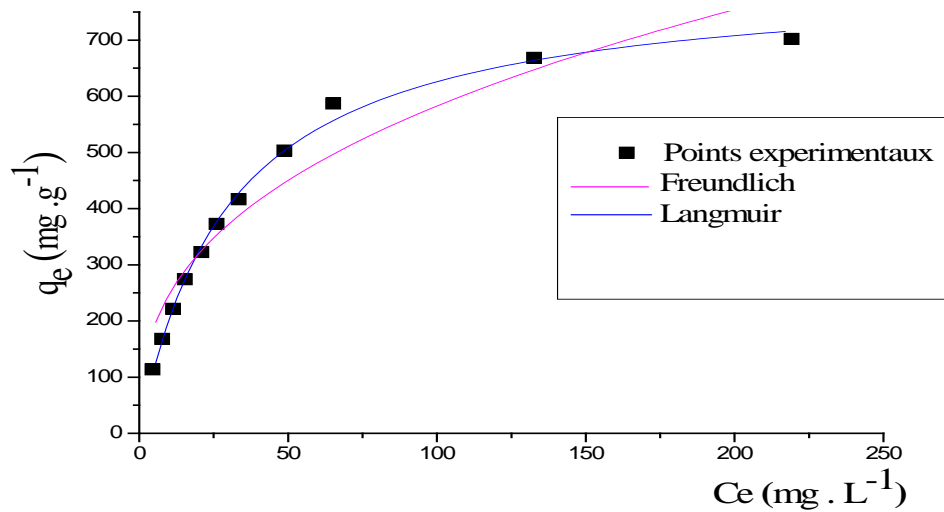


Figure IV.5 : Modélisation de l'isotherme de biosorption du BB41 par les FPO.

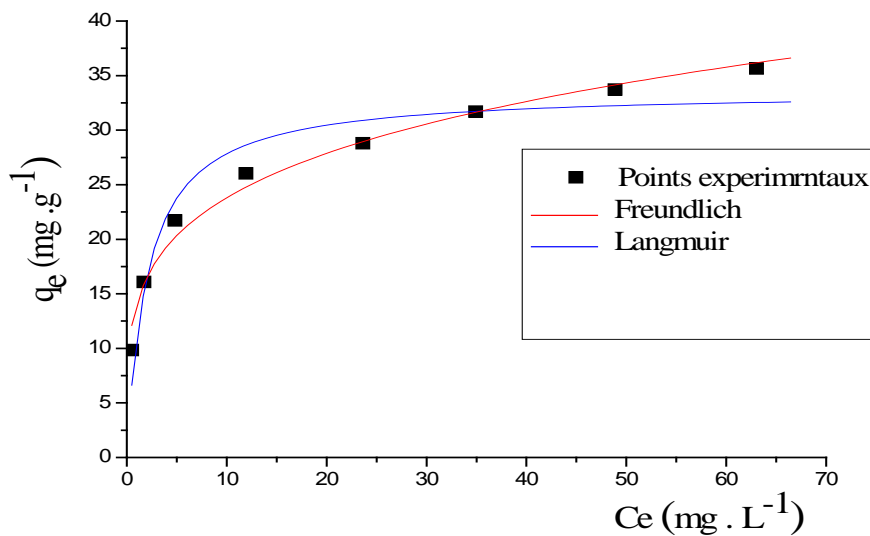


Figure IV.6 : Modélisation de l'isotherme de biosorption du Cr(VI) par les FPO.

Concernant le BB41, les valeurs élevées des coefficients de corrélation pour le modèle de Langmuir signifient que ce dernier décrit adéquatement la biosorption du BB41 sur les FPO. De plus, dans le domaine des concentrations explorées, les valeurs du facteur de séparation moyen (figure IV.7) comprises entre 0 et 1 révèlent une biosorption favorable (*M. Perez et al., 2007*). Nous notons également que la valeur élevée de la capacité maximale de biosorption ($740,741 \text{ mg.g}^{-1}$) montre les performances des FPO vis-à-vis du BB41.

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes des modèles à deux paramètres par régression linéaire et non linéaire.

		BB41		Cr (VI)	
		Régression linéaire	Régression non linéaire	Régression linéaire	Régression non linéaire
Langmuir	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	740,741	815,11	30,12	33,59
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,0397	0,0331	0,912	0,4832
	R^2	0,9961	0,9963	0,963	0,93
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	69,39	104,92	13,14	14,107
	$1/n_F$	0,47816	0,372	0,252	0,227
	R^2	0,94	0,928	0,97	0,983

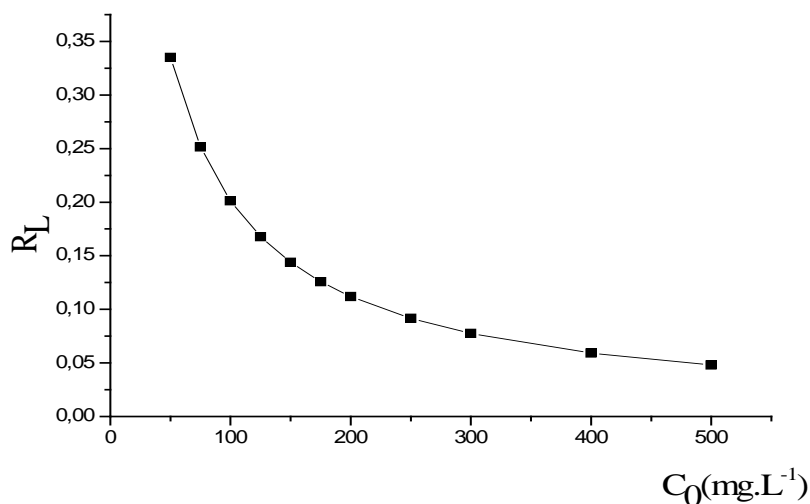


Figure IV.7 : Facteur adimensionnel R_L en fonction de la concentration initiale du BB41

A titre d'illustration et de comparaison avec les résultats expérimentaux, le tableau IV.2 regroupe la capacité maximale de biosorption pour certains colorants basiques sur une variété de biosorbants.

Tableau IV.2 : Capacité maximale de biosorption de certains biosorbants.

biosorbant	Colorant	pH	T (°C)	$q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Références
FPO	Bleu Basique 41	9	25	740,74	<i>Cette étude</i>
Sciure de bois de sapin	Bleu Basique 69	/	80	77	<i>Y. S. Ho, G. McKay, 1998</i>
Algue "Pithophora"	Vert de malachite	6	30	64,7	<i>K. V. Kumar et al., 2006</i>
poudre de coquillage	Vert Basique 4	8	30	42.33	<i>S.Chowdhury, P. Saha, 2010</i>
feuilles d'arbre de pin	Rouge Basique 46	6	45	71,94	<i>F. Deniz, S. Karaman, 2011</i>
Feuilles de lotus	Bleu de méthylène	7	20	221,7	<i>X. Han et al., 2011</i>
Levure de boulanger	Bleu Basique 41	7	30	70	<i>J.Y.Farah et al., 2007</i>
Antibiotique "P. mutilus"	Bleu Basique 41	8	30	111	<i>N.Yeddou-Mezenner, 2011</i>

Il est évident que la comparaison de la capacité maximale de biosorption des différents matériaux est difficile. En effet, cette dernière a été généralement évaluée dans des conditions opératoires différentes. Cependant nous notons que cette biomasse marine présente une capacité maximale plus importante.

Pour le système Cr(VI)-FPO, une meilleure corrélation des résultats a été obtenue en utilisant le modèle de Freundlich ($R^2 > 0,97$). En outre, la valeur de $1/n_F$ comprise entre 0 et 1 montre la nature favorable de la biosorption du Cr(VI) sur les FPO. De même, la valeur élevée de k_F indique les performances du biosorbant vis-à-vis du Cr(VI), ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par *Yang et al, (2011)*.

L'analyse graphique des résultats obtenus avec les modèles appliqués montre bien que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour la biosorption du BB41, alors que le modèle de Freundlich représente de manière satisfaisante les résultats expérimentaux relatifs au Cr(VI).

Pour confirmer ces résultats, nous avons complété cette modélisation par une analyse statistique. A cet effet, le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation et quelques fonctions mathématiques utilisées pour le calcul de la déviation de l'erreur à savoir la

déviations moyennes relatives (% DMR), la déviation standard normalisée (% DSN) ainsi que la somme des écarts relatifs au carrée (SUM) représentées par les équations IV.1, IV.2 et IV.3 respectivement :

$$\% \text{ DMR} = \frac{1}{N} \left(\sum \left| \frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}}{q_{e \text{ exp}}} \right| \right) \cdot 100 \quad (\text{IV.1})$$

$$\% \text{ DSN} = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}}{q_{e \text{ exp}}} \right)^2}{N - 1}} \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{SUM} = \sum_{i=1}^n (q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}})^2 \quad (\text{IV.3})$$

Les résultats obtenus (tableau IV.3) sont en bon accord avec ceux trouvés précédemment. L'analyse de la déviation de l'erreur ainsi que le SUM révèle que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire les résultats expérimentaux du BB41. En effet, les plus faibles valeurs de déviation et de SUM sont obtenues pour ce modèle.

Par contre, pour le Cr(VI), le modèle le plus approprié est celui de Freundlich ; en effet c'est au niveau de ce modèle qu'on enregistre les plus faibles valeurs de déviation de l'erreur et du SUM.

Tableau IV.3 : Analyse statistique des modèles à deux paramètres pour les deux systèmes.

		BB41		Cr(VI)	
		Régression linéaire	Régression non linéaire	Régression linéaire	Régression non linéaire
Langmuir	DMR (%)	3,353	2,26	9,23	9,52
	DSN (%)	3,91	3,453	4,36	5,35
	SUM	0,0151	0,0133	0,103	0,266
Freundlich	DMR (%)	12,097	15,57	4,77	4,9
	DSN (%)	15,19	23,86	2,78	3,54
	SUM	0,188	0,2995	0,0374	0,0443

IV.1.2.2. Application de modèles à trois paramètres

En général, les modèles à deux paramètres trouvent leur limite d'application ainsi pour représenter une isotherme dans une gamme plus large, des modèles à plusieurs paramètres ont été développés dans la littérature.

Dans cette étude, des modèles à trois paramètres à savoir les modèles de Redlich-Peterson, de Sips et de Toth ont été appliqués aux résultats expérimentaux.

Les courbes représentant les formes non linéaires des modèles appliqués pour chaque système, illustrées par les figures IV.8 et IV.9 conduisent à la détermination des constantes relatives à chaque modèle (tableau IV.4).

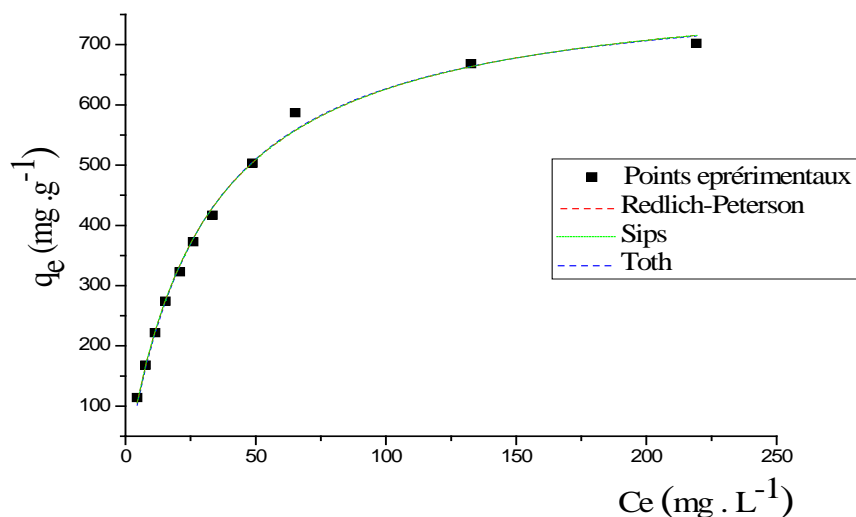


Figure IV.8 : Modélisation de l'isotherme de biosorption du BB41 par les FPO.

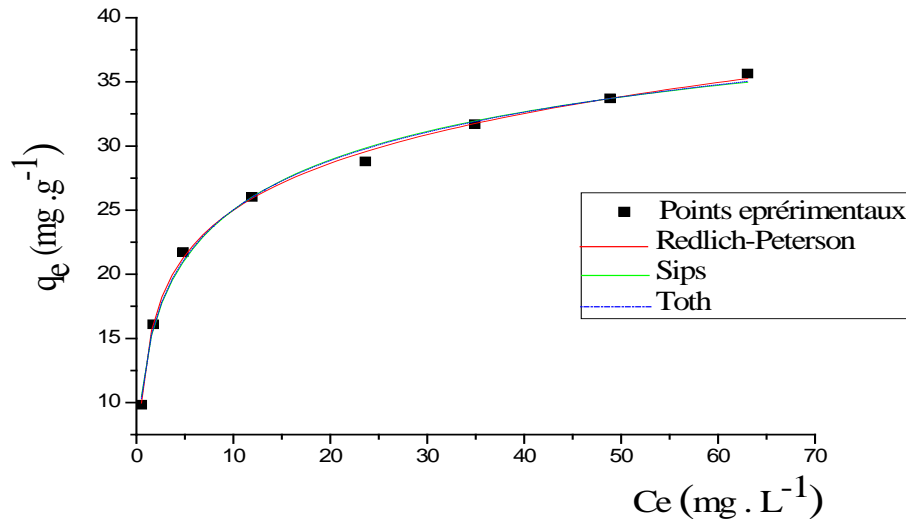


Figure IV.9 : Modélisation de l'isotherme de biosorption du Cr(VI) par les FPO.

Tableau IV.4 : Valeurs des constantes des modèles à trois paramètres par régression non linéaire pour les deux systèmes.

		BB41	Cr(VI)
Redlich-Peterson	$q_{max}(mg.g^{-1})$	833,67	17,935
	β	1,0532	0,8343
	K_{R-P}	0,0229	2,881
	R^2	0,997	0,9983
Sips	q_{max}	810,163	51,42
	n_s	1,091	0,44
	K_S	0,0246	0,345
	R^2	0,9976	0,995
Toth	q_{max}	868,21	40,24
	n_T	1,2075	0,26
	K_T	0,0134	1,93
	R^2	0,99802	0,9961

L'examen des figures IV.8 et IV.9 révèle que les modèles à trois paramètres ont donné un meilleur ajustement à l'isotherme de biosorption du polluant étudié comparé aux modèles à deux paramètres, les isothermes théoriques et expérimentales se superposent. En effet, les

valeurs des coefficients de régression obtenus (tableau IV.4) sont similaires, ceci rend alors le choix du modèle adéquat difficile.

En général, la limitation au calcul du coefficient de régression dans la modélisation des isothermes d'équilibre est insuffisante pour déterminer les paramètres optimisés du modèle et de le valider.

De ce fait, pour choisir le modèle adéquat, l'analyse statistique a été également entreprise en utilisant les mêmes fonctions mathématiques décrites précédemment.

Les résultats obtenus (tableau IV.5) montrent que le modèle de Redlich-Peterson est le plus approprié pour corrélérer les résultats expérimentaux du BB41, quelque soit la fonction utilisée. De plus, l'exposant β de ce modèle étant égal à l'unité, ce qui réduit le modèle de Redlich-Peterson au modèle de Langmuir. D'où la supposition que le phénomène de biosorption étudié se produit en monocouche sur des sites actifs ayant des affinités quasi-similaires vis-à-vis du BB41.

Tableau IV.5 : Analyse statistique des modèles à trois paramètres pour les deux systèmes.

		BB41	Cr(VI)
Redlich-Peterson	DMR (%)	3,114	0,975
	DSN (%)	4,7	0,5432
	SUM	0,028	0,00143
Sips	DMR (%)	4,985	2,425
	DSN (%)	7,85	1,288
	SUM	0,09	0,00762
Toth	DMR (%)	4,88	5,31
	DSN (%)	7,055	2,364
	SUM	0,068	0,0317

Concernant le Cr(VI), le modèle de Redlich-Peterson est le plus approprié étant donnée les faibles valeurs des erreurs de déviations ainsi que le SUM. La valeur de l'exposant β de ce modèle ($\beta=0,88$) est plus proche de l'unité que de 0, ce qui rend l'équation mathématique plus proche du modèle de Langmuir que celui de Freundlich. Ces résultats montrent une incohérence entre les modèles à deux et à trois paramètres. De ce fait, pour le système Cr(VI)-

FPO, le choix du modèle le plus adéquat dans le domaine des concentrations explorées reste difficile.

IV.2. Etude cinétique de biosorption

L'établissement d'un modèle cinétique, nécessite la connaissance de certains paramètres cinétiques étroitement liés au transfert de masse externe, à la diffusion de l'adsorbat dans les pores du biosorbant et à la réaction de biosorption proprement dite. Dans ce volet, quelques modèles mathématiques largement utilisés ont été appliqués dans le but de déterminer le mécanisme qui régit la biosorption du BB41 et du Cr(VI) par les feuilles de posidonia. De ce fait, des essais de biosorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique. La capacité de fixation a été déterminée en fonction du temps en faisant varier la concentration de l'adsorbat et le pH du milieu.

IV.2.1. Mécanisme chimique

Afin de déterminer la vitesse de la réaction, les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre de Lagergreen et du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay ont été appliqués pour les deux systèmes étudiés. Les constantes de vitesse du pseudo premier ordre k_1 et du pseudo second ordre k_2 sont obtenues respectivement à partir des tracés de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps et de (t/q_t) en fonction du temps. L'évolution de (t/q_t) en fonction du temps pour les deux paramètres étudiés, est représentée sur les figures IV.10 et IV.11.

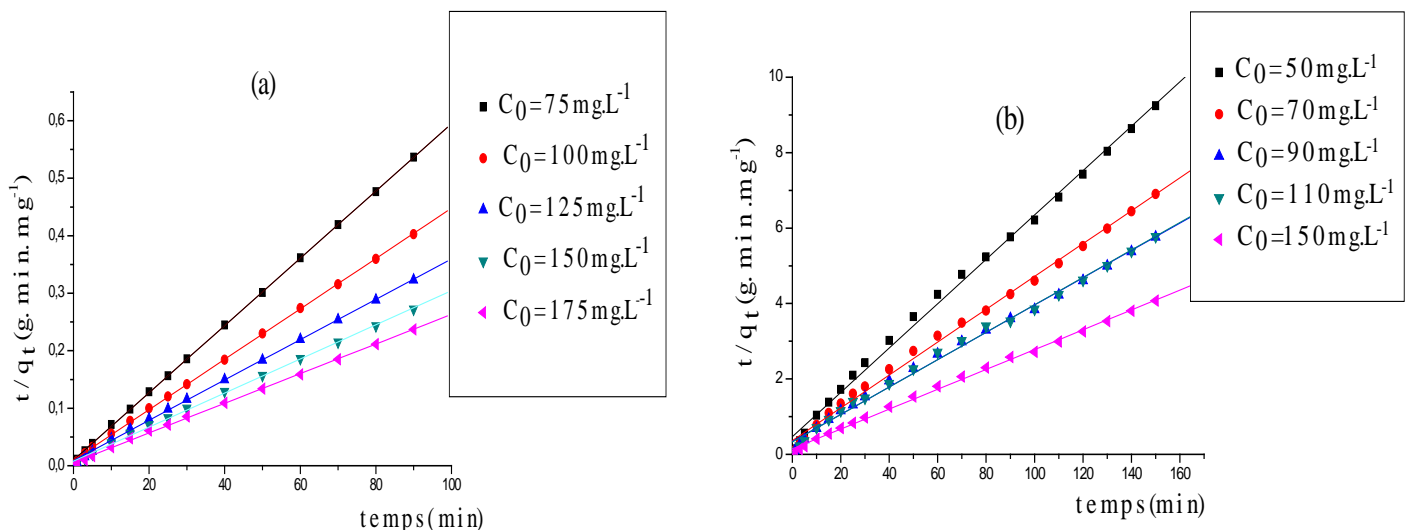


Figure IV.10 : Evolution de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps pour différentes concentrations
(a) BB41 ; (b) Cr (VI).

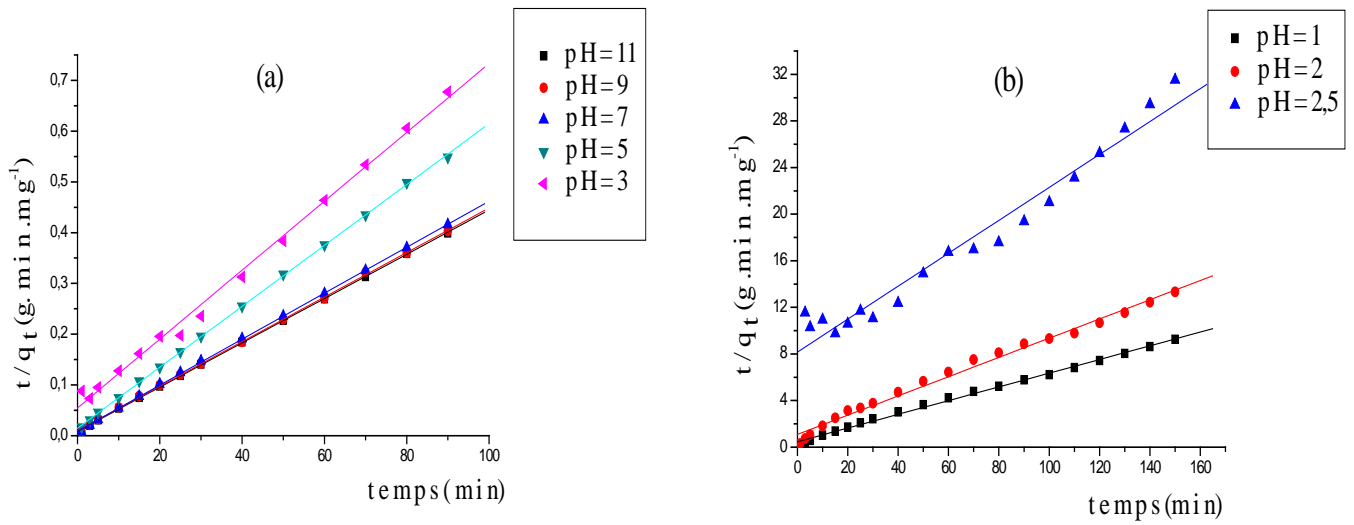


Figure IV.11 : Evolution de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps pour différents pH

(a) BB41 ; (b) Cr (VI).

Tableau IV.6: Constantes cinétiques de la biosorption du BB 41 et du Cr(VI) sur Les FPO calculées selon le modèle du pseudo-premier ordre.

BB41					
C_0 (mg.L ⁻¹)	75	100	125	150	175
R^2	0,852	0,792	0,532	0,772	0,769
k_1 (s ⁻¹)	0,165	0,1323	0,1255	0,101	0,104
pH	11	9	7	5	3
R^2	0,79	0,792	0,59	0,945	0,974
k_1 (s ⁻¹)	0,148	0,1323	0,137	0,175	0,087
Cr(VI)					
C_0 (mg.L ⁻¹)	50	70	90	110	150
R^2	0,573	0,68	0,854	0,594	0,36
k_1 (s ⁻¹)	0,045	0,0436	0,0435	0,0377	0,06
pH	1		2		2,5
R^2	0,573		0,905		0,971
k_1 (s ⁻¹)	0,045		0,043		0,028

Les résultats obtenus (tableau IV.6) montrent, pour le modèle du pseudo-premier ordre, des R^2 faibles, ce qui signifie que ce modèle n'est pas applicable pour la cinétique de biosorption du BB41 et du Cr(VI).

Cependant le modèle du pseudo-second ordre (tableau IV.7) décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Cette constatation est argumentée d'une part par les valeurs élevées des coefficients de régression et d'autre part, par la concordance des valeurs des capacités de biosorption à l'équilibre (q_e) calculées à partir de ce modèle avec celles déterminées expérimentalement pour la plus part des expériences effectuées.

Tableau IV.7 : Constantes cinétiques de la biosorption du BB 41 et du Cr(VI) sur les FPO calculées selon le modèle du pseudo-second ordre.

BB41					
C_0 (mg.L ⁻¹)	75	100	125	150	175
R^2	0,9999	0,9997	0,9993	0,9987	0,9990
$q_{e\text{ cal}}$ (mg.g ⁻¹)	170,94	228,31	284,9	336,7	387,597
$q_{e\text{ exp}}$ (mg.g ⁻¹)	165,64	216,9	272,18	322,2	378,099
$K_2 \cdot 10^3$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	3,52	1,94	1,4	1,13	1,121
h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	102,86	101,12	113,64	128,11	168,41
pH	11	9	7	5	3
R^2	0,9998	0,9997	0,9997	0,9998	0,9952
$q_{e\text{ cal}}$ (mg.g ⁻¹)	229,79	228,31	220,75	166,67	147,28
$q_{e\text{ exp}}$ (mg.g ⁻¹)	220,54	216,9	212,1	156,81	130,27
$K_2 \cdot 10^3$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	2,22	1,94	2,3	2,4	0,844
h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	117,22	101,21	112,08	66,67	18,31
Cr (VI)					
C_0 (mg.L ⁻¹)	50	70	90	110	150
R^2	0,9964	0,996	0,9956	0,9947	0,998
$q_{e\text{ cal}}$ (mg.g ⁻¹)	17,01	22,989	27,62	27,473	38,023
$q_{e\text{ exp}}$ (mg.g ⁻¹)	16,09	21,73	26,023	25,99	36,81
$K_2 \cdot 10^3$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	7,42	5,22	3,87	4,04	4,72
h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	2,15	2,71	2,95	3,05	6,82
pH	1		2		2,5
R^2	0,9964		0,9903		0,9623
$q_{e\text{ cal}}$ (mg.g ⁻¹)	17,01		12,107		7,077
$q_{e\text{ exp}}$ (mg.g ⁻¹)	16,09		10,73		4,76
$K_2 \cdot 10^3$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	7,42		6,22		2,4
h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	2,15		0,912		0,12

Les travaux de *Singh et al, (2009), Moussavi et al, (2010), Han et al, (2011)* et *Tan et al, (2011)* réalisés sur la biosorption des colorants basiques et du Cr (VI) sur des

biosorbants hétérogènes ont montré que la majorité des cinétiques de biosorption obéissent à une cinétique du pseudo second ordre. En outre pour les deux systèmes examinés et dans le domaine des concentrations étudiées, nous notons une augmentation de la capacité de biosorption (q_e), de la vitesse initiale (h) et une diminution de la constante cinétique (k_2) avec l'accroissement de la concentration initiale. Par ailleurs, la hausse du pH conduit à une augmentation de ces trois paramètres pour le BB41, alors qu'une diminution de ces derniers est observée pour le Cr(VI).

IV.2.2.Mécanisme physique.

L'importance de la diffusion interne ou de la diffusion externe, par rapport au transfert de masse global est déterminée à partir des modèles de diffusion couramment utilisés dans la littérature.

IV.2.2.1. Diffusion externe

L'évolution de $\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+C_s.k}\right)$ en fonction du temps pour les deux systèmes est représentée sur les figures IV.12 et IV.13. Les valeurs des coefficients de transfert de masse externe sont déterminées à partir des pentes des droites obtenues au cours de la phase initiale de biosorption.

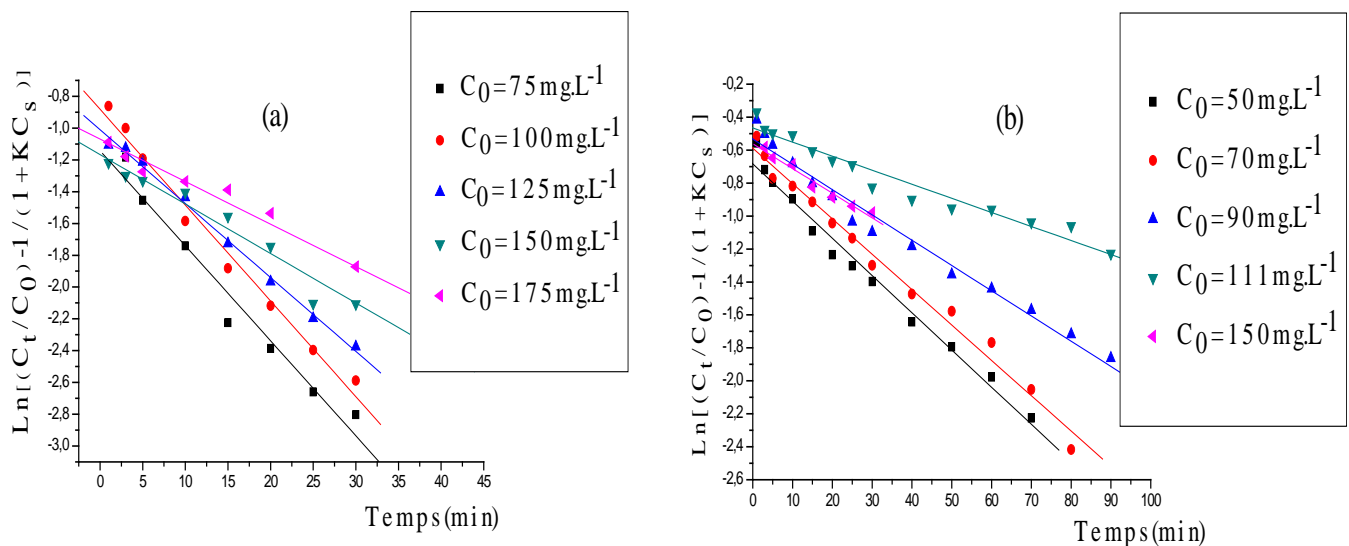


Figure IV.12 : Evolution de $\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+C_s.k}\right)$ en fonction du temps pour différentes concentrations
 (a) : BB41 ; (b) : Cr(VI).

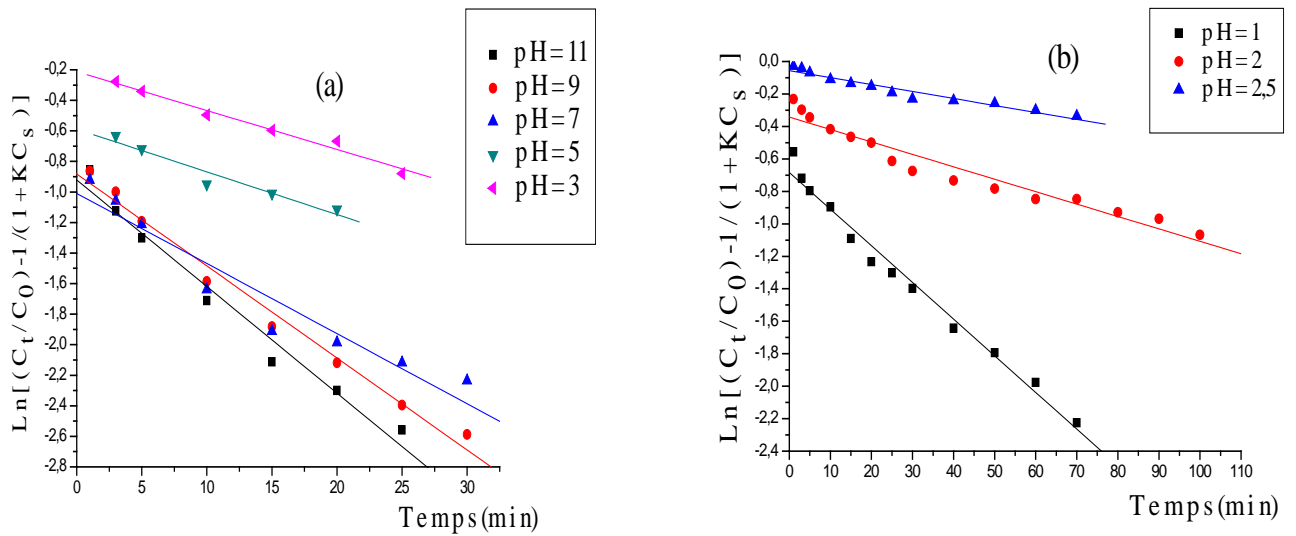


Figure IV.13 : Evolution de $\text{Ln} \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+C_s.k} \right)$ en fonction du temps pour différents pH
 (a) : BB41 ; (b) : Cr(VI).

Les résultats obtenus regroupés dans le tableau IV.8 montrent d'une manière générale des coefficients de corrélation élevés pour chaque système et paramètre étudié.

Tableau IV.8 : Coefficients de transfert de masse externe du BB 41 et du Cr(VI) sur les FPO pour les différents paramètres.

BB41					
C_0 (mg.L ⁻¹)	75	100	125	150	175
R^2	0,9906	0,9759	0,992	0,9775	0,966
$\beta \cdot 10^5$ (m.s ⁻¹)	6,024	2,59	1,1	0,598	0,587
pH	11	9	7	5	3
R^2	0,9931	0,9759	0,9931	0,998	0,98
$\beta \cdot 10^5$ (m.s ⁻¹)	2,703	2,59	2,21	1,97	1,47
Cr (VI)					
C_0 (mg.L ⁻¹)	50	70	90	110	150
R^2	0,9698	0,99	0,9694	0,9825	0,909
$\beta \cdot 10^6$ (m.s ⁻¹)	1,42	1,32	1,105	0,71	0,476
pH	1		2		2,5
R^2	0,9698		0,9788		0,9903
$\beta \cdot 10^6$ (m.s ⁻¹)	1,42		1,04		0,522

L'examen de ce tableau révèle que les coefficients de transfert de matière externe diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en adsorbat. Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation de l'encombrement stérique autour de la particule adsorbante. Nous notons aussi que ce coefficient varie dans le même sens que le pH pour le BB41, alors que pour le Cr(IV) il diminue avec la hausse du pH.

IV.2.2.2. Diffusion intraparticulaire

Afin de prévoir le mécanisme impliqué dans le processus de biosorption des deux polluants sur le biosorbant, deux modèles de diffusion intraparticulaire à savoir les modèles de Weber et Morris ; d'Urano et Tachikawa ont été également appliqués dans les mêmes conditions citées précédemment pour ajuster les données expérimentales.

En effet, ces derniers nous permettent de calculer la constante de vitesse de diffusion k_i et le coefficient de diffusion D_i .

➤ **Constante de vitesse de diffusion (Weber et Morris).**

Les travaux antérieurs ont montré que le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ peut présenter plusieurs portions linéaires, ce qui suggère que le processus global de biosorption suit plusieurs étapes (*Qi et Xu, 2004 ; Yan et Viraraghavan, 2003*).

La première portion caractérisée par une pente élevée est attribuée à une biosorption à la surface externe, la seconde ayant une pente plus faible correspond à une biosorption graduelle ou bien à la diffusion intraparticulaire (diffusion dans les macropores ou les mésopores) et la troisième portion, dont la pente est pratiquement nulle, correspond à la diffusion dans les micropores. Toutefois la faible concentration de l'adsorbat en solution conduit à une diminution de la diffusion intraparticulaire. A noter qu'en absence de micropores ou en très faibles proportions, le système tend vers l'équilibre (*Repo et al., 2010 ; Cheung et al., 2007 ; Ornek et al., 2007*).

Pour les deux systèmes et les paramètres étudiés, l'évolution de q_t en fonction de $t^{1/2}$ (figure IV.14) montre la présence de trois portions linéaires ne passant pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul mécanisme de transfert et que d'autres phénomènes coexistent.

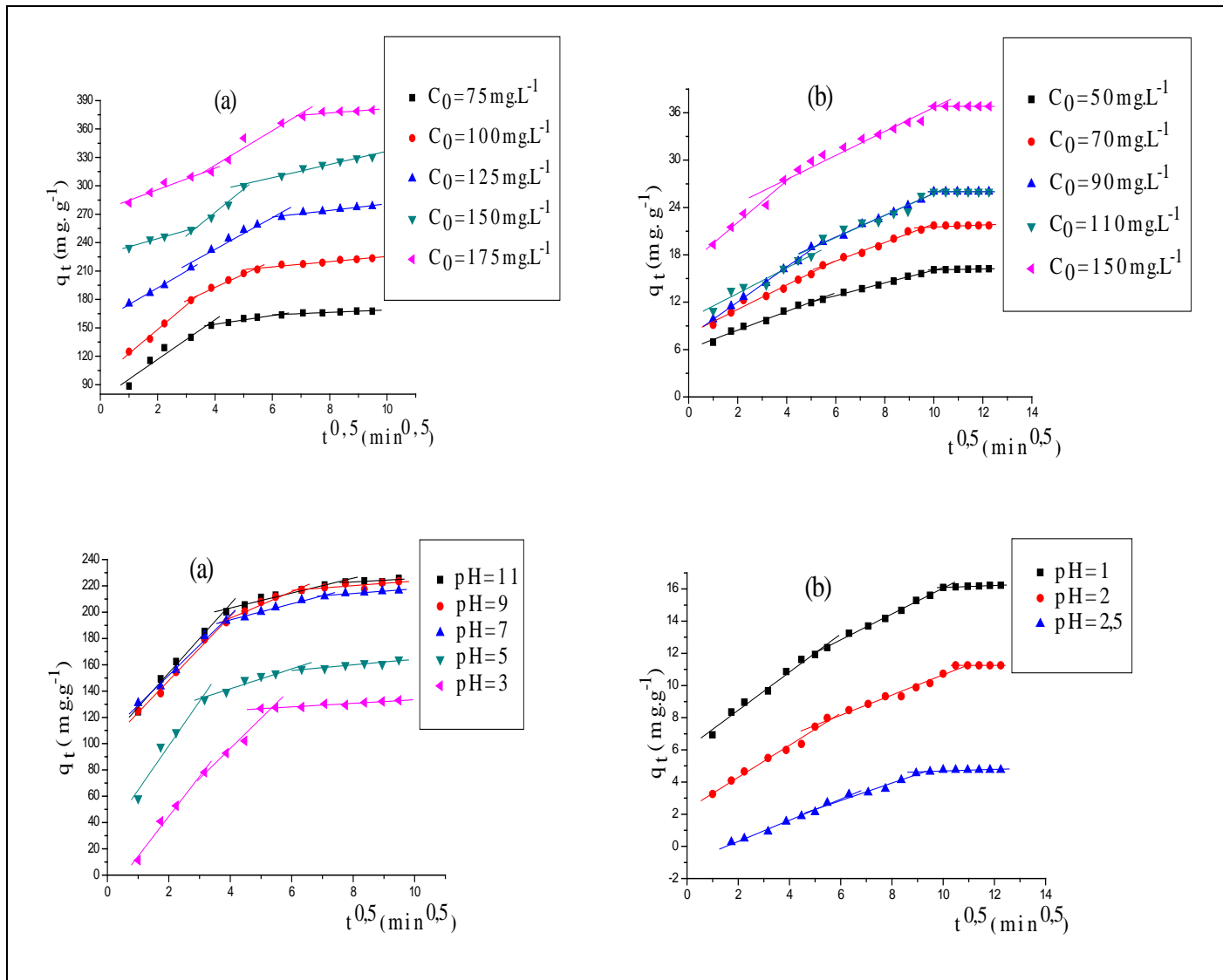


Figure IV.14 : Evolution de q_t en fonction de $t^{0,5}$ pour les différents paramètres

(a) BB41 ; (b) Cr (VI).

Les résultats obtenus regroupés dans le tableau IV.9 montrent des coefficients de corrélation relativement élevés, indiquant l'importance de la diffusion intraparticulaire. En outre, nous notons que les constantes de vitesse de diffusion augmentent dans le même sens que la concentration initiale en adsorbat. Ce phénomène est caractéristique des cinétiques régies par des gradients de concentration. En effet, la diffusion du BB41 ou du Cr (VI) au sein de la particule est reliée à sa concentration au cœur de la particule et à sa concentration à la surface. En augmentant la concentration de la solution, la concentration en surface augmente également, et par conséquent le gradient de concentration devient plus important, engendrant ainsi une forte diffusion au sein de la particule. Par ailleurs, cette constante diminue avec l'augmentation du pH. Cette observation traduit une augmentation de la résistance intraparticulaire. Il ressort de l'ensemble de ces résultats que le colorant diffuse

plus rapidement que le chrome, ceci est probablement dû à leurs propriétés physico-chimiques.

➤ **Constante de diffusion intraparticulaire**

L'application de la relation I.27 aux résultats expérimentaux permet de quantifier le transfert de matière intraparticulaire à partir des droites, représentant $\ln(1 - (\frac{q_t}{q_e})^2)$ en fonction du temps (*annexe 4*) dont les pentes permettent d'évaluer le coefficient de diffusion D_i . Les résultats obtenus (tableau IV.9) montrent des coefficients de corrélations élevés pour les deux systèmes et les paramètres étudiés. En outre l'examen de ce tableau révèle une diminution de ce coefficient avec l'augmentation de la concentration initiale en adsorbat. Ce phénomène est probablement dû aux interactions soluté-soluté créant ainsi un encombrement stérique. Des résultats similaires ont été rapporté par *Karagozolu et al., (2007)* pour l'adsorption du BB41 sur les cendres volantes. Par ailleurs une diminution de D_i est observée avec le pH.

De plus, nous avons déterminé le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) (tableau IV.9) selon les modèles du pseudo-second ordre (équation IV.4) et de la diffusion intraparticulaire (équation IV.5).

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} \quad (IV.4)$$

$$t_{1/2} = \frac{0,03 \cdot r^2}{D_i} \quad (IV.5)$$

D'une manière générale, nous constatons, que les temps de demi-réaction calculés selon le modèle du pseudo-second ordre et ceux obtenus à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire sont de même ordre de grandeur.

Ceci indique que la diffusion intraparticulaire pourrait être l'étape limitante de la biosorption. Néanmoins, cette observation pourrait être confirmée par l'évaluation du nombre de Biot.

Tableau IV.9 : Paramètres de diffusion intraparticulaire et temps de demi-réaction pour les différents paramètres

BB41								
paramètres		k_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	C	R^2	$D_i\cdot 10^{12}$ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	R^2	$t_{1/2}$ selon HO (min)	$t_{1/2}$ selon la diffusion intraparticulaire (min)
C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	75	4,63	135,29	0,97	1,87	0,993	1,66	2,67
	100	7,85	168,4	0,996	1,4	0,989	2,26	3,4
	125	16,75	165,93	0,979	1,148	0,985	2,51	4,35
	150	24,65	173,32	0,986	0,952	0,9302	2,63	5,25
	175	18,24	248,82	0,967	0,9314	0,9	2,302	5,371
pH	11	5,68	180,43	0,981	0,571	0,992	1,96	8,57
	9	7,85	168,4	0,996	1,4	0,995	2,26	3,57
	7	6,12	169,6	0,995	1,43	0,987	1,97	3,5
	5	7,56	111,5	0,97	2,33	0,984	2,5	2,15
	3	22,96	4,5	0,98	9,35	0,9988	8,045	5,35
Cr (VI)								
paramètres		k_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	C	R^2	$D_i\cdot 10^{13}$ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	R^2	$t_{1/2}$ selon HO (min)	$t_{1/2}$ selon la diffusion intraparticulaire (min)
C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	50	0,805	8,003	0,996	5,12	0,987	7,92	9,77
	70	1,173	10,18	0,987	4,48	0,975	8,33	11,16
	90	1,38	11,97	0,996	4,32	0,995	9,36	11,57
	110	1,395	11,83	0,94	3,77	0,98	9,01	13,26
	150	1,52	21,49	0,95	3,67	0,984	5,57	13,62
pH	1	0,805	8,003	0,996	5,12	0,987	7,92	9,77
	2	0,63	4,39	0,978	4,85	0,989	13,28	10,31
	2,5	0,543	0,413	0,961	3,07	0,976	58,88	16,29

➤ **Critère de détermination du mécanisme de biosorption**

Selon *Sulak et al, (2006) et Illanes et al, (2007)*, le critère de détermination du mécanisme de biosorption peut-être évalué par le calcul du nombre de Biot (B_N) selon l'équation IV.6 :

$$B_N = \beta \cdot \frac{d_p}{D_i} \tag{IV.6}$$

Pour B_N supérieur à 100, le phénomène de biosorption est contrôlé par la diffusion interne.

Pour les deux systèmes et paramètres étudiés, les valeurs du nombre de Biot (Tableau IV.10) supérieures à 100, indiquent ainsi une prédominance de la diffusion intraparticulaire par rapport à la diffusion extragranulaire.

Tableau IV.10 : Nombre de Biot des deux polluants pour les différents paramètres

BB41					
C_0 (mg.L ⁻¹)	75	100	125	150	175
B_N	6442,9	3700	1916,4	1256,3	1260,5
pH	11	9	7	5	3
B_N	9467,6	3700	3090,9	1690,1	3144,4
Cr (VI)					
C_0 (mg.L ⁻¹)	50	70	90	110	150
B_N	554,69	589,29	511,57	376,66	259,401
pH	1		2		2,5
B_N	554,69		428,7		340,07

IV.2.3. Conclusion

A l'issue des résultats obtenus, il s'avère que l'ordre deux est bien adapté aux deux systèmes considérés. L'étude expérimentale a permis de mettre en évidence l'effet des paramètres physico-chimiques sur la réaction d'ordre deux.

Les mécanismes et les fonctions responsables de la fixation des polluants sont difficiles à retenir et à mettre en évidence d'autant plus que la rétention n'est pas influencée uniquement par les phénomènes de biosorption mais également par la formation de complexes, la précipitation, la formation de sels.... Toutefois, l'étude réalisée dans ce présent travail laisse supposer que globalement le phénomène de biosorption est régi par la diffusion intraparticulaire.

IV.3. Evaluation des grandeurs thermodynamiques

Afin d'évaluer la faisabilité et la nature de biosorption, les paramètres thermodynamiques tels que : l'énergie libre (ΔG°), la chaleur de biosorption (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) ont été déterminés.

Ces paramètres peuvent être estimés en utilisant la constante d'équilibre K_D (équation IV.7) à différentes températures.

$$K_D = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \quad (\text{IV.7})$$

L'expression de l'enthalpie libre ΔG° est donnée par l'équation IV.8 :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (\text{IV. 8})$$

La variation de l'enthalpie libre standard est représentée par l'équation IV.9 :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{IV. 9})$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont données par la relation de Vant Hoff (équation IV.10)

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV. 10})$$

Les valeurs respectives de l'enthalpie et de l'entropie standards, déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant $\ln K_D$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (figures IV.15 et IV.16) sont regroupées dans le tableau IV.11.

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques révèle que la biosorption du BB41 et du Cr(VI) par les feuilles de posidonia est une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$).

Pour le BB41 la valeur négative de ΔH° confirme la nature exothermique du processus de biosorption. D'autre part, la valeur négative de ΔS° traduit une diminution du désordre à l'interface solide-liquide, par suite des mobilités restreintes des molécules adsorbées.

La valeur positive de ΔH° obtenue pour le Cr(VI) indique que le processus de biosorption est endothermique, et celle de ΔS° implique une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide.

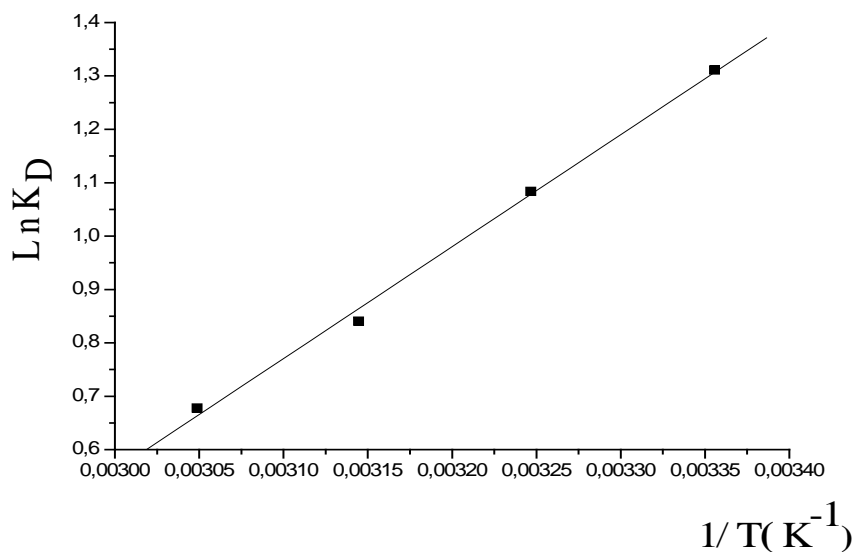


Figure IV.15 : Evolution de la constante d'équilibre en fonction de la température pour le BB41

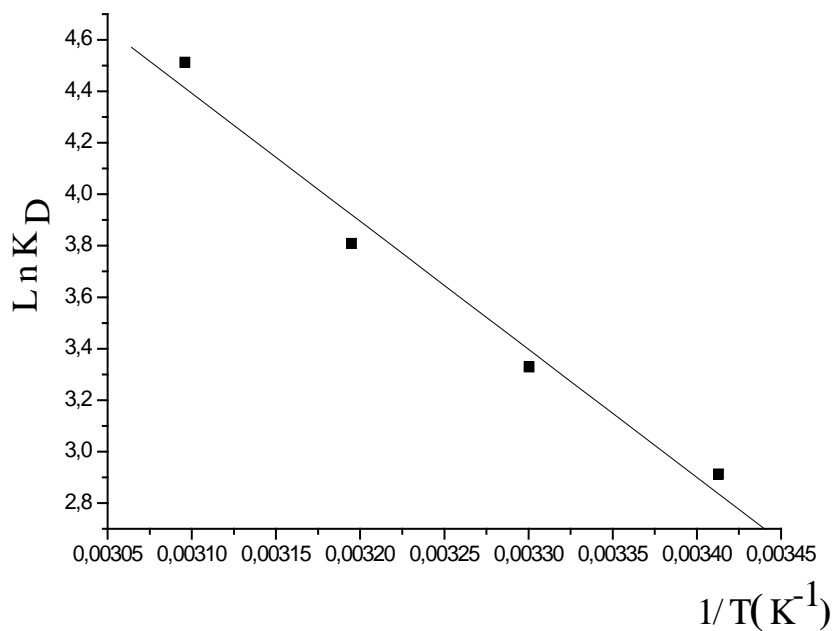


Figure IV.16 : Evolution de la constante d'équilibre en fonction de la température pour le Cr(VI)

Tableau IV.11 : Grandeurs thermodynamique du BB41 et du Cr(VI).

BB41				Cr(VI)			
T (K)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	T (K)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
298	-17,44	-47,66	-3,27	293	41,37	164,77	-6,91
308			-2,76	303			-9,38
318			-2,28	313			-10,20
328			-1,81	323			-11,85

VI.4 Analyse spectrale des FPO après biosorption

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des FPO après biosorption a été effectuée. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures VI.17 et VI.18.

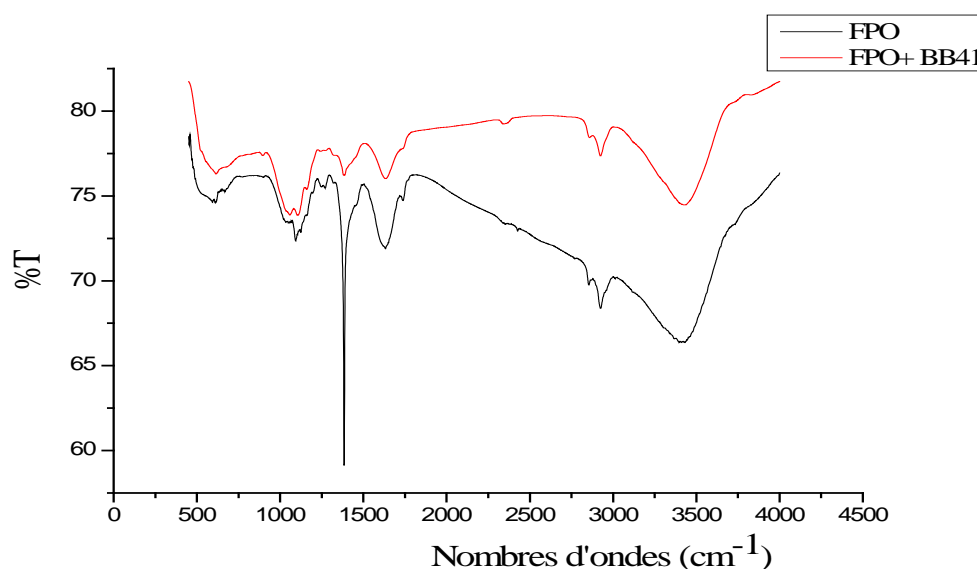


Figure VI.17 : Spectre infrarouge des FPO avant et après biosorption (BB41)

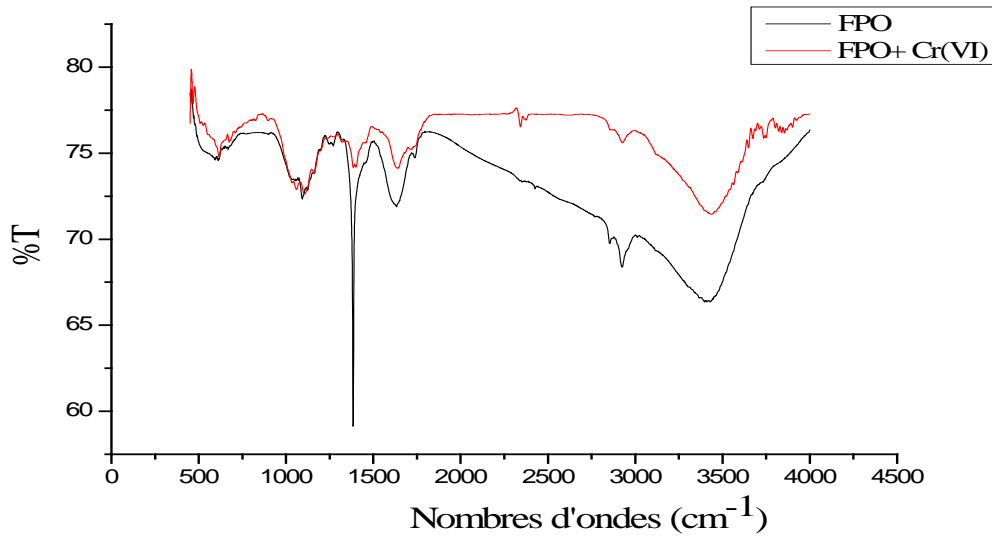


Figure VI.18: Spectre infrarouge des FPO avant et après biosorption (Cr(VI))

L'analyse du spectre IR après la biosorption du BB41 et du Cr(VI) par les FPO traduit des interactions entre les sites actifs du biosorbant et les deux polluants. De plus elle révèle plusieurs changements à savoir :

- Un décalage de la position du nombre d'onde, un changement de l'allure et une diminution de l'intensité de certains pics ;
- Une apparition de nouveaux pics.

A titre d'exemple, le pic à 3411 cm^{-1} est décalé à 3433 cm^{-1} et l'allure de cette bande est différente dans le cas du Cr (VI).

Ces changements observés traduisent la contribution des liens NH, OH, C=O, S=O et C-O-S=O dans la biosorption du BB41 et du Cr(VI). Cependant, le mécanisme de biosorption est complexe, en effet, il dépend d'une part des groupements fonctionnels c'est-à-dire des sites actifs et d'autre part du pH du milieu.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de la présente étude a été d'examiner la capacité de biosorption d'une biomasse marine, les feuilles de *Posidonia Oceanica*, vis-à-vis d'un colorant basique (BB 41) et d'un métal (Cr (VI)). Le choix de ces polluants repose sur leur faible biodégradabilité et leur importante toxicité.

La caractérisation de la biomasse par diverses techniques d'analyse (MEB, FTIR, Fluorescence X et BET) a montré que ce biosorbant est constitué principalement de microfibrilles Holocellulosiques liées par la lignine et qu'il présente des groupements fonctionnels (hydroxyle, carbonyle, ...) responsables de la fixation des polluants choisis par un mécanisme de biosorption impliquant soit l'échange d'ions, soit la complexation,

Les essais de biosorption des deux polluants en mode batch, nous ont permis de constater que le rendement d'élimination est influencé par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat-biosorbant. En effet, le rendement d'élimination des deux polluants croît avec la quantité de biomasse introduite jusqu'à une certaine concentration donnée, par contre, il diminue avec la hausse de la concentration initiale. En outre la biosorption du colorant est favorisée aux températures basses et aux pH basiques, alors, qu'elle est favorisée aux températures élevées et aux pH acides pour le métal.

L'étude de l'équilibre de biosorption examinée à l'aide de modèles à deux et trois paramètres révèle que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire le processus de biosorption du colorant avec une capacité maximale de 740,74 mg.g⁻¹. Par ailleurs, les résultats obtenus pour le Cr(VI), montrent une incohérence entre les modèles à deux et à trois paramètres. De ce fait, pour le système Cr(VI)-FPO, le choix du modèle le plus adéquat dans le domaine des concentrations explorées reste difficile.

L'application des modèles cinétiques nous a permis d'évaluer l'ordre du processus de biosorption et de mieux cerner le mécanisme impliqué. En égard des résultats obtenus pour les deux systèmes considérés, la vitesse de biosorption suit l'ordre deux et les mécanismes de transfert de matière tels que la diffusion externe et intraparticulaire semblent coexister. Cependant les valeurs du nombre de Biot obtenues pour les deux systèmes indiquent une prédominance de la diffusion intraparticulaire.

D'autre part, l'analyse des grandeurs thermodynamiques de biosorption a montré que le processus de sorption du colorant est une réaction spontanée ($\Delta G^0 < 0$) et exothermique ($\Delta H^0 < 0$), alors qu'elle est spontanée et endothermique ($\Delta H^0 > 0$) pour le métal.

Les résultats obtenus lors de cette étude confirment l'intérêt technique et économique du procédé de biosorption sur un déchet disponible et abondant et donc par un procédé simple à mettre en œuvre, il est possible de traiter des effluents chargés en substances organiques et inorganiques.

Nous proposons comme perspectives, d'exploiter le procédé à une échelle continue pour les deux systèmes examinés, d'appliquer ce biosorbant à une matrice réelle et de réaliser une étude technico-économique du procédé de dépollution.

Références bibliographiques

1. **Aagão Umbuzeiro G., Freema H. S., Warren S. H., Oliveira D., Terao Y., Watanabe T., Claxton L., (2005)** «Contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristas River » *Chemosphere* 60, 55-64.
2. **Allen S. J., Koumanova B., (2005)** « Decolourisation of water/ wastewater using adsorption », *Review Chemical Engineering Journal* 3, 175-192.
3. **Amin N K., (2009)** « Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics » *Journal of hazardous Materials* 165, 52-62.
4. **Arami M., Limaee N Y., Mahmoodi N M., Tabrizi N S., (2006)** «Equilibrium and Kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull» *Journal of hazardous Materials* 135: 171-179.
5. **Arica M. Y., Bayramoglu G., (2005)** « Cr (VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization, *Colloids and surfaces A: Physicochem.* Eng. Aspects, 253, 203-211.
6. **Aryal M., Ziaqova M., Liakopoulou-Kyriakides M., (2011)** «Comparison of Cr (VI) and As(V) removal in single and binary mixtures with Fe(III)-treated *Staphylococcus xylosus* biomass: Thermodynamic studies» *Chemical Engineering Journal* 169, 100–106.
7. **Baran A., Bicak E., Baysal S. H., Onal S., (2007)** «Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents», *Bioresource Technology*, 98, 661-665
8. **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, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir.
9. **Barnhart J., (1997)** «Occurrences, uses, and properties of chromium» *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 26, 3-7.
10. **Batzias F., Sidiras D., Schroeder E., Weber C., (2009)** « Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems » *Chemical Engineering Journal* 148, 459–472.
11. **Bauer C., Jacques P., Kalt A., (2001)** «Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂» *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 140 87-92.

12. **Bayramoglu G., Elik G., Yalcin E., Yilmaz M., Arica M. Y., (2005)** «*Modification of surface properties of lentinus sajor-caju mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr(VI) removal efficiencies from aqueous medium.*», Journal of hazardous Materials B119, 219-229.
13. **Benguella B., Yacouta-Nour A., (2009)** «*Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin*» C. R. Chimie 12, 762-771.
14. **Blázquez G., Hernáinz F., Calero M., Martín-Lara M A., Tenorio G., (2009)** «*The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone*» Chemical Engineering Journal 148, 473–479.
15. **Bouanimba N., (2009)** «*Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse*» thèse de Magister, Université MENTOURI Constantine.
16. **Çelekli A., Tanrıverdi B., Bozkurt H., (2011)** «*Predictive modeling of removal of Lanaset Red G on Chara contraria; kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*» Chemical Engineering Journal 169, 166–172.
17. **Chen J. P., Hong L., Wu S., Wang L., (2002)** «*Elucidation of interaction between metal ions and Ca aliginat-based ion exchange resin by spectroscopy analys and modeling simulation . Langmuir* » 18, 9413-341
18. **Chen S., Yue Q., Gao B., Li Q., Xu X., (2011)** «*Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study*» Chemical Engineering Journal 168, 909–917.
19. **Cheung W H., Szeto Y S., McKay G., (2009)** «*Enhancing the adsorption capacities of acid dye by chitosan nano particles*» Bioresource Technology 100, 1143-1148.
20. **Chunfeng W., Jiansheng L., Lianjun W., Xiuyun S., Jiajia H., (2009)** «*Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly ash: Kinetic and Equilibrium Studies*» Chinese Journal of Chemical Engineering 17 (3), 513-521.
21. **Cing S., Yesilada O., (2004)** «*Astrazon Red dye Decolorization by growing cells and pellets of Funalia trogii*» J. Basic. Microbiol., 44, 263-269.
22. **Dakiky M., Khamis M., Manassra A., Mereb M., (2002)** «*Selective adsorption of chromium (IV) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents*» Adv. Environ. Res, 6, 533-540.

23. **Delia T., Isik M., (2005)** «*Toxicity and intermediates of C.I. Direct red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic*» *Process biochem* 40, 2235-2244.
24. **Deniz F., Karaman S., (2011)** «*Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves*». *Chemical Engineering Journal* 170, 67–74.
25. **Desjardin, V., (2002)** «*Réduction du chrome (VI) par la souche Streptomyces thermocarboxydus NH50 isolée à partir d'un sol pollué*» thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Lyon N° d'ordre : 02 ISAL 0030.
26. **Dönmez G., Aksu Z., (2002)** «*Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by Dunaliella species*» *Process Biochem*, 38, 751-762.
27. **Donzé J. J., (1988)** «*Colorants textiles*» *Techniques de l'ingénieur*, K350.
28. **Doulati Ardejani F., Badii K., Limaee, N.Y., Mahmoodi N.M., Arami M., Shafaei S.Z., Mirhabibi A. R., (2007)** «*Numerical modeling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low cost adsorbent*» *Dyes Pigments*, 73, 178-185.
29. **Dubois Clochard M.C., (1998)** «*Dispersants en Milieu Organique, Synthèse et Etude Physicochimique de Dispersants pour Carburants et Lubrifiants*» Thèse Doctorat de l'Université de Paris VI.
30. **El Nemr A., El-Sikaily A., Azza K., Ola A., (2011)** «*Removal of toxic chromium from aqueous solution, waste water and saline water by marine red alga Pterocladia capillacea and its activated carbon* » *Arabian Journal of Chemistry*, Article in press.
31. *Encyclopédie Universalis III, (1997).*
32. *Encyclopédie Universalis III, (2003).*
33. *Environmental Contamination and Toxicology* 13, 91-121.
34. **Farah J Y., El-Gendy N Sh., (2007)** «*Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast*» *Jouranal of Hazardous Materials* 148, 402-408.
35. **Febrianto J., Kosasih A N., Sunarso J., Ju Y H., (2009)** «*Equilibrium and Kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies*» *Journal of Hazardous Materials* 162, 616-645.

36. **Finocchio E., Lodi A., Solisio C., Converti A., (2010)** « Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: The effect of methylation process» *Chemical Engineering Journal* 156, 264–269.
37. **Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., (2006)** «Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste», *Separation and Purification Technology*, 50, 132-140.
38. **Foo KY., Hameed BH., (2010)** « Insights into the modeling of adsorption isotherm systems» *Chemical Engineering Journal* 156, 2–10.
39. **Fu Y., Viraraghavan T., (2001)** «Fungal decolorization of dye wastewaters» a review, *Bioresource Technology*, 79, 251-262.
40. **Gaboriaud R., (1998)** «*Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique*» Paris, Ellipses,
41. **Garg V K., Yadav A B., Kumar R., (2003)** «dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust» *Bioresource and technology* 38, 751-762.
42. **Gaspard S., Altenor S., Dawson E A., Barnes P A., A. Ouensanga., (2007)** «Activated carbon from vetiver roots: gas and liquid adsorption studies», *Journal of hazardous Materials* 144, 73–80.
43. **Gherbi N., (2008)** « *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*» thèse de doctorat, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université de Constantine.
44. **Giles C H., Smith D., Huitson A., (1974)** *Colloid Interface Science*, 47, 755-765.
45. **Granados-Correa F., Jiménez-Becerril J., (2009)** « Chromium (VI) adsorption on boehmite» *Journal of hazardous Materials* 162, 1178-1184.
46. **Greenberg A. E., Trussell R. R., Clescery L. S., (1985)** «*Standard methods for the examination of water and wastewater*», (Alpha), 16 edition; AWWA-WPCF, Washington D.C.
47. **Hameed B H., El Khaiary M I., (2008)** «Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char» *Journal of Hazardous Materials* 153, 701-708.

48. **Han X., Wang W., Ma X., (2011)** « *Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf*» *Chemical Engineering Journal* 171, 1–8.
49. **Ho Y. S., McKay G., (1998)** « *Kinetic models for the sorption of dye from aqueous by wood*» *Process Safety and Environmental Protection* 76B, 183-191.
50. **Ho. Y. S., (2006)** « *Review of second order models for adsorption systems*» *Journal of hazardous Materials* B136, 681-689.
51. **Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Hermann J. M., (2001)** « *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*» *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145-157.
52. **Illianes C O., Ochoa N A., Marches J., (2007)** « *Kinetic sorption of Cr(VI) into solvent impregnated porous micro spheres*» *Chemical Engineering Journal*, Article in press.
53. **Izquiero M., Gabaldón C., Marzal P., Álvarez-Hornos F J., (2010)** « *Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posibonia oceanica**» *Bioresource technology* 101, 510-517.
54. **Jain M., Garg V K., Kadirvelu K., (2011)** « *Investigation of Cr(VI) adsorption onto chemically treated *Helianthus annuus*: Optimization using Response Surface Methodology*» *Bioresource Technology* 102, 600–605.
55. **Kannan N., Sundaram M M., (2001)** « *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study*» *Dyes and Pigments* 51, 25-40.
56. **Karagozolu B., Tasdemir M., Demibras E., Kobya M., (2007)** « *The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell active carbon: Kinetic and equilibrium studies*» *Journal of hazardous Materials* 147, 297-306.
57. **Kavitha D., Namasivayam C., (2007)** « *Recycling coir pith an agricultural solid waste, for the removal of porcion orange from wastewater*» *Dyes and pigments* 74, 237-248.
58. **Khambhaty Y., Mody K., Basha S., Jha B., (2009)** « *Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent Chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger**» *Chemical Engineering Journal* 145, 489–495.

59. **Khan M N., Wahab M F., (2007)** «Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution» *Journal of hazardous Materials* 141, 237-244.
60. **Khezami L., Capart R., (2005)** «Adsorption de chrome (VI) sur charbon actif. Etude paramétrique et influence du mode d'activation» ISBN 2-910239-66-7, Ed. sfgp, Paris, France.
61. **Kruger L., Anderson T., Coats J., (1997)** «Phytoremediation of Soil and water contaminants, ACS Symposium series» Washington DC, American Chem. Soc., 664, 274-282.
62. **Kumar K V., Rramamuthi V., Sivanesan S., (2006)** « Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora sp.*, a fresh water algae» *Dyes and Pigments* 69, 102-107.
63. **Kumar R., Singh R., Kumar N., Bishnoi K., Bishnoi N R., (2009)** «Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Cr (VI), Ni (II) and Zn (II) ions by immobilized bacterial biomass sp. *Bacillus brevis*» *Chemical Engineering Journal* 146, 401–407.
64. **Kurniawan A., Arief Sisnandy V O., Trilestari K., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S., (2011)** « Performance of durian shell waste as high capacity biosorbent for Cr (VI) removal from synthetic wastewater» *Ecological Engineering* 37, 940-947.
65. **Lamri N., (2010)** «Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption» Mémoire de magister, Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université MENTOURI de Constantine.
66. **Li Y., Yue Q., Gao B., LI Q., LI C., (2008)** « Adsorption thermodynamic and kinetic studies of dissolved chromium onto humic acids» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 65, 25-29.
67. **Lin H., Yu H., Giesy J., Sun Y., Wang X., (2007)** «Toxicity of HC Orange No. Ito *daphnia Magna*, Zebrafish (*Brachydanio rerio*) embryos, and goldfish (*carassius auratus*) » *Chemosphere* 66, 2159-2165.
68. **Mackay D M., Roberts P V., (1982)** «The dependence of char and carbon yield on lignocellulosic precursor composition» *Carbon* 20 87–94
69. **MacKay D M., Roberts PV., (1982)** « The dependence of char and carbon yield on lignocellulosic precursor composition» *Carbon* 20, 87-94.

70. **Manjeet B., Garg U., Singh D., Garg V K., (2009)** «Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk» *Journal of Hazardous Materials* 162, 312-320.
71. **McKay G., (1991)** «Two solutions to adsorption equations for pore diffusion» *Wat. Air, soil pollut.*, 60,117-129.
72. **Meric S., Kaptan D., Ölmez T., (2004)** «Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton oxidation process» *Chemosphere*, 54, 435-441.
73. **Mohan, S V., Rao, N C., Prasad, K K., Karthikeyan, J., (2002)** «Treatment of simulated Reactive Yellow 22 (Azo) dye effluents using *Spirogyra* species» *Waste Manage.* 22, 575–582.
74. **Moussavi G., Barikbin B., (2010)** « Biosorption of chromium(VI) from industrial waste water onto pistachio hull waste biomass » *Chemical Engineering Journal* 162, 893–900.
75. **Noroozi B., Sorial G. A., Bahrani H., Arami. M., (2007)** «Equilibrium and kinetic adsorption study of cationic dye by a natural adsorbent silkworm pupa» *Journal of hazardous Materials* B139, 167-174.
76. **Örnek A., Özcaae M., Engil I., Ayhan S., (2007)** «Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: Equilibrium end kinetic studies» *Biochemical Engineering Journal* 37, 192-200.
77. **Osnick J., (2009)** « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués» thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
78. **Otman A., (2005)** «Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique» Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 48-61.
79. **Ouensanga A., Largitte L., Arsene M A., (2003)** «The dependence of char yield on the amounts of components in precursors for pyrolysed tropical fruit stones and seeds» *Microporous and Mesoporous Materials* 59, 85-91.
80. **Ozer A., Akkaya G., Turabic M., (2005)** «Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system» *Journal of hazardous Materials* 126: 119-127.

81. **Pandey A., Poonam S., Iyengar L., (2007)** «*Bacterial decolorization and degradation of azo dyes*» *International Biodeterioration and biodegradation* 59, 73-84.
82. **Perez-Marin A B., Zapata, Meseguer V., Ortuno J F., Aguilar M., Saez J., Llorens M., (2007)** «*Removal of cadmium from aqueous solution by adsorption onto orange waste*» *Journal of hazardous Materials B139*, 122-131.
83. **Pokrel D., Viraraghavan T., (2004)** «*Treatment of pulp and paper mill wastewater*» *reviews Sci. Total Environ* 333, 37-58.
84. **Repo E., Warcholc J K., Kurniawana T A., Sillanpää M E T., (2010)** «*Adsorption of Co(II) and Ni(II) dy ERT-and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling*» *Chemical Engineering Journal* 161, 73-82.
85. **Robinson T., Mc Mullan G., Marchant R., Nigam P., (2001)** «*Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*» *Bioresource Technology* 77, 247-255.
86. **Roulia et M., Vassiliadis A A., (2008)** «*Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite*» *Microporous and Mesoporous Materials* 116, 732-740.
87. **Ruthven D M., (1984)** «*Principals of adsorption and adsorption processes*» Ed. Willey, New –York.
88. **Saha p., Chowdhury S., Gupta S., Kumar I., (2010)** «*Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin*» *Chemical Engineering Journal* 165, 874–882.
89. **Saygidoger S., Gulmaz O., Istifli S., Yucel N., (2005)** «*Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by lemma minor L: Effect of physicochemical environment*» *Journal of hazardous Materials* 126, 96-104.
90. **Senthilkumaar S., Kalaamani P., Porkodi K., Varadarayan P., Subburaam C V., (2006)** «*Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste*» *Bioressource Technology* 97, 1618-1625.
91. **Shanker A., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., (2005)** «*Chromium toxicity in plants*» *Environ. Int* 31, 739-753.

92. Singh K K., Hasan S H., Talat M., Singh V K., Gangwar S K., (2009) «Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using wheat bran» Chemical Engineering Journal 151, 113–121.
93. Slassi A., (2002) «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale» thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.
94. Stavropoulos G G., Zabaniotou A A., (2005) «Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue» Microporous and Mesoporous Materials 82, 79–85.
95. Sudipta C., Sandipan C., Bishnu P C., Akhil R D., Arun K J., (2005) «Adsorption of a model anionic dye, eosine Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads» Colloid Interf. Sci 288, 30-35.
96. Sulak M T., Dermirbas E., Kobya M., (2006) «Removal of Astrazon yellow 7 GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran» Bioresource Technology 301-306.
97. Sun L M., Meunier F., (2003) «Adsorption- Aspect théoriques» Techniques de l'ingénieur, J2730.
98. Sun L., Meunier M., (1998) «Adsorption. Aspects théoriques» Technique de l'ingénieur J2730.
99. Sun S., Wang A., (2006) «Adsorption kinetics of Cu (II) ions using N,O-carboxymethyl-chitosan» Journal Hazardous Material 131, 103-111.
100. Talidi A., (2006) «Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée» thèse de doctorat, Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V- Agdal.
101. Tan C Y., Li M., Lin Y M., Lu X Q., Chen Z L., (2011) «Biosorption of Basic Orange from aqueous solution onto dried *A.filiculoides* biomass: Equilibrium, kinetic and FTIR studies» Desalination 266, 56-62.
102. Tewari N., Vasudevan P., Guha B., (2005) «Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*» Biochem. Eng. J 23, 185-192.
103. Thien C., (1994) «Adsorption calculations and modeling. Representation, correlation, and prediction of single-component adsorption equilibrium data» In: Series in Chemical Engineering, Butterworth. Heinemann, London.

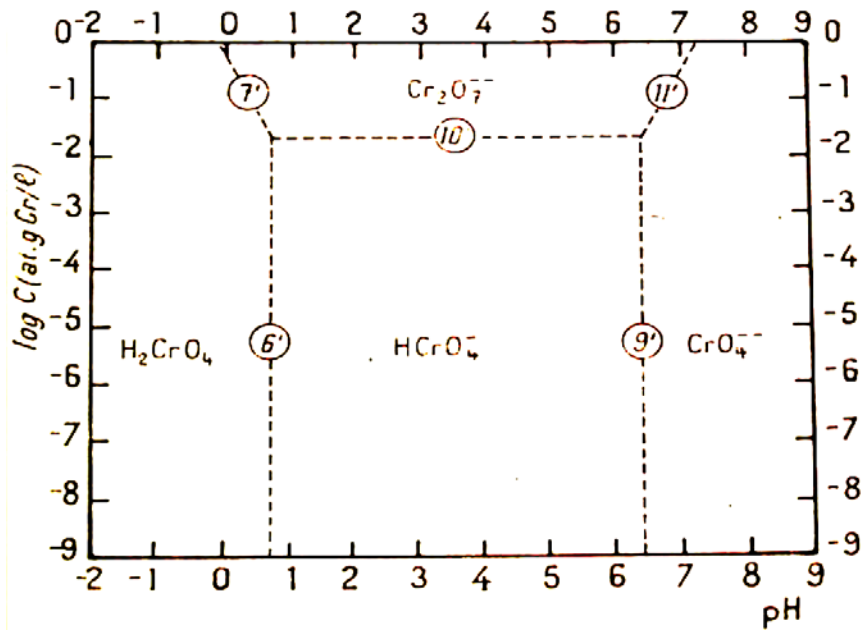
104. **Tunali Akar S., Gorgulu A., Akar T., Celik S., (2011)** «*Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by Capsicumannuum seeds: Batch and continuous mode biosorption applications*» *Chemical Engineering Journal* 168, 125–133.
105. **Ucun H., Bayhan Y K., Kaya Y., Cakici A., Algur O F., (2002)** «*Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of Pinus Sylvestris*» *Bioresource Technology* 85, 155-158.
106. **Unuabonah E I., Adie G U., Onah L O., Adeyemi O G., (2009)** «*Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica papaya seeds* » *Chemical Engineering Journal* 155, 567–579.
107. **Valle C J., Corza M G., Villegas J P., Serrano V G., (2005)** «*Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents*» *J. Anal. Appl. Pyrol.* 73, 59–67.
108. **Vander Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., (2003)** «*Reuse Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes*» *Environ. Sci. Techn.* 37, 17, 3733-3738.
109. **Vasanth Kumar K., Sivanesan S., (2007)** «*Sorption isotherm for Safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods*» *Dyes Pigments.* 72: 130-133.
110. **Vasanth Kumar K., Swanesan S., Ranq M., (2005)** «*Adsorption of malachite green onto pithophora sp., fresh water algae. Equilibrium and kinetic modeling*» *Process Biochem.*140, 2865-2872.
111. **Vijayaraghavan K., Padmesh T V N., Palanivelu K., Velan M., (2006)** «*Biosorption of nickel (II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models*» *Journl of Hazardous Materials B133,* 304-308.
112. **Villaescusa I., Fiol N., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., (2004)** «*Removal of Copper and Nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes*» *Wat. Res* 38, 992-1002.
113. **Yang Y., Wang G., Wang B., Li Z., Jia X., Zhou Q., Zhao Y., (2011)** «*Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable Penicillium YW01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling*» *Bioresource Technology* 102, 828–834.

- 114.** *Yeddou-Mezenner N., (2007)* «Traitement des effluents textiles par adsorption sur matériaux naturels» Thèse de doctorat, Faculté de Génie Mécaniques et de génie des Procédés USTHB.
- 115.** *Yeddou-Mezenner N., (2010)* «Kinetics and mechanism of dye biosorption onto an untreated antibiotic waste» *Desalination* 262, 251-259.
- 116.** *Zainul Akar Z., Marlina S., Nurfadilah M., (2009)* « Chromium (VI) removal from aqueous solution by untreated rubber wood sawdust» *Desalination* 244, 109-121.
- 117.** *Zawlotzki Guivarch E., (2004)* «Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques» Thèse de doctorat. Université de Marne-la-vallée.
- 118.** *Zidani L., (2008)* «Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs)» Mémoire de magister, Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université de Batna.
- 119.** *Zollinger H., (1991)* «Color Chemistry-Syntheses, Properties and. Applications of Organic Dyes and Pigments» Second revised edition, VCH, Weinheim.

Annexes

Annexe 1

Diagramme de spéciation du Cr(IV) en fonction du pH. (A. Ajouyed et al., 2010)



Annexe 2

Mode opératoire des caractéristiques physiques du biosorbant

a) Masse volumique apparente

La masse volumique de la particule ρ_{FPO} correspond à la masse de solide sec par unité de volume de particule.

La masse volumique apparente correspond à un volume sédimenté d'une masse connue de FPO sèches. La mesure est effectuée sans tenir compte de la porosité extérieure au grain.

$$\rho_{\text{(FPO)}} = 0.512 \text{ g/cm}^3$$

b) Masse volumique réelle.

Elle est déterminée en utilisant un pycnomètre, selon la relation suivante :

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_4 - (m_3 - m_2) - m_1 \frac{1}{\rho_{\text{méthanol}}}}$$

Avec :

m_1 : masse du pycnomètre vide (g)

m_2 : masse du pycnomètre + une quantité déterminée de FPO (g)

m_3 : masse du pycnomètre + FPO + le liquide (méthanol) (g)

m_4 : masse du pycnomètre rempli de liquide (g)

$$\rho_{\text{méthanol}} : 0,792 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{réelle}} = 3,42 \text{ g.cm}^{-3}$$

c) Taux d'humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage du poids d'eau contenu dans le matériau à son poids à sec.

Mode opératoire

Une masse déterminée de biosorbant hydraté (m_1) est séchée dans une étuve à 105 °C, jusqu'à poids constant (m_2). Le taux d'humidité du biosorbant est calculé selon la relation ci-dessous :

$$H (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1}$$

Avec :

$$m_1 = 10 \text{ g} ; m_2 = 8,4 \text{ g} \text{ et } H = 16 \%$$

Annexe 3

1) Caractéristiques du BB41

Caractéristiques	BB41
Nom commercial	Bleu Asucryl 200% GRL
Couleur Index	11105
CAS	12270-13-2
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	482
Groupements azoïques	Mono
pH	2- 12
λ_{\max} (nm)	610
Fournisseur	ALFADETEX
Formule chimique	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₆ S ₂

2) Protocole analytique du Cr(VI)

a) Principe

Le Cr(VI) forme avec le diphénylcarbazine en solution acide, un complexe rouge-violet qui sert au dosage photométrique. Le Cr(VI) doit être dosé le plus rapidement possible après le prélèvement des échantillons.

b) Réactifs

- Solution de diphénylcarbazine : dissoudre 0,25 g de diphénylcarbazine (C₁₃H₁₄ N₄ O) dans 100 ml d'acétone. Conserver la solution dans un flacon en verre teinté à 4 °C.
- Solution d'acide sulfurique 6 N : Prélever 16,65 ml d'acide sulfurique (96 % de pureté) et compléter à 100 ml avec de l'eau bi distillée.

c) Mode opératoire

- Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire 2 ml d'eau à analyser ;
- Acidifier avec 3 ml de H₂SO₄ (6N) ;
- Ajouter 2 ml de solution de diphénylcarbazine ;
- Compléter jusqu'à 50 ml avec de l'eau distillée ;
- Mesurer l'absorbance à une longueur d'onde égale à 540 nm.

3) Courbe d'étalonnage pour le BB41

On dissout 1 g de BB41 dans un litre d'eau distillée (solution mère). A partir de la solution mère, on prépare des solutions à différentes concentrations par dilution. L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 610 nm.

Annexe 4

Évolution de $\ln(1 - (\frac{q_t}{q_e})^2)$ en fonction du temps pour les différents paramètres opératoire
(a) BB41 ; (b) Cr (VI).

