**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Dr Yahia Farès de Médéa**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des procédés**

**THESE**

**Pour l'obtention du titre de**

**DOCTEUR EN SCIENCES**

**SPÉCIALITÉ :**

**Génie des procédés**

**OPTION :**

Génie des Procédés

**Par**

**M^me^ FARSI Chérifa**

Thème

# Traitement des rejets pharmaceutiques Par couplage adsorption- biosorption.

**Soutenue publiquement le 30/01/2023, devant le jury composé de :**

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Président :** | SADDARI Soumia | MCA | U. Médéa |
| **Examinateur :** | BENHABILES Ouassila | MRA, | CDER |
| | CHEKIR NADIA | MCA | USTHB |
| | NACEUR Wahib | Professeur | U. Blida1 |
| **Directeur de thèse :** | CHERIFI Hakima | Professeur, | U. Médéa |
| **Co-directeur :** | HANINI Salah | Professeur, | U. Médéa |

# Dedicaces

*A ma chère mère*

*A ma petite famille,*
*Mouatassim billah et Mohamed*
*Les prunelles de mes yeux*

*Amon frère,*
*Abd el hadi et ses enfants*

*A toute ma famille*

# Remerciements

***Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.***

***Mes remerciements spéciaux vont au Madame CHERIFI Hakima, professeur et Monsieur HANNINI Salah, professeur ma profonde gratitude de m'avoir dirigé pas à pas dans mes recherches, pour tout leur support et les orientations durant toute la réalisation de ce mémoire par ses conseils qui m'ont appris la patience.***

***J'exprime également ma gratitude au Madame YOUS Radhia, Maître de conférences pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, pour ses conseils judicieux, sans n'oublié madame KHALLADI Rarika, Maître de conférences je vous remercie infiniment.***

***Je remercie également Madame SADDARI Soumia, Maître de conférences pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.***

***Que CHEKIR Nadia, Maître de conférences, Monsieur NACEUR Wahib, Professeur, et Madame BENHABILES Ouassila soient remerciés pour avoir accepté de faire partie de ce jury.***

***Merci à toute ma famille et surtout ma mère, merci à mon frère, merci à tous qui m'aide sans exception. Je les remercie pour leur soutien permanent.***

***J'adresse mes remerciements également à tous membres de laboratoire génie des procédés de université de Khemis Miliana, chercheurs, techniciens et ingénieurs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.***

***Enfin, je remercie, tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.***

***Merci à tous***

## ملخص

يعد الامتزاز على المواد الماصة البيولوجية عملية شائعة لإزالة الملوثات الدقيقة من الماء. الهدف من عملنا دراسة ظاهرة امتزاز من الملوثات اوكسي تتراسكلين و كلورتتراسكلين، وكذلك ؛ يوزين وأزرق ميثيلين على ثلاثة حمأة مختلفة: الحمأة من محطة معالجة مياه الصرف الصحي في واد لحرش المدية (الطين 1)، الحمأة المجففة بالتجميد من محطة معالجة صيدال المدية (الطين 2) والحمأة من منتجات الألبان مصنع عريب عين الدفلى (الطين 3).

تم غسل هذه الحمأة سابقًا وتميزت بـ: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، ميكروتحليل الطاقة بالاشعة السينية المشتتة، المجهر البصري، والفحص المجهري الإلكتروني.

تمت دراسة تأثير المعلمات التالية لتحسين الامتزاز: تركيز الممتز، زمن الامتزاز، التركيز المبدئي للملوثات، الرقم الهيدروجيني ودرجة حرارة المحلول.

أفضل مادة ماصة ليوزين هي الحمأة (الطين3)، حيث تبلغ كمية الممتصة اثناء التوازن هي 91.94 مجم / جم بعد 100 دقيقة، ويصل معدل الإزالة إلى 91٪ لتركيز الممتزة يبلغ 1 جم / لتر ودرجة حرارة 20 درجة مئوية مع درجة حموضة تساوي 6.

أفضل مادة ماصة لازرق المثيلين هي الحمأة (الطين 1)، وأقصى كمية ممتصة هي 94.8 مجم / جم بعد 100 دقيقة من عملية الامتزازمن بين شروط العملية، التركيزالممتزة هو 1جم / لتر، ودرجة الحرارة 30 درجة مئوية، ودرجة الحموضة =.7.5

تم اختبار الطين 3 لامتصاص التتراسيكلينات. تبلغ سعة امتصاص التوازن لـ كلورتتراسكلين حوالي 27 مجم / جم للتركيز الأولي (100 مجم / لتر) ويصل معدل الإزالة إلى 45٪ لتركيز الممتزة يبلغ 1.5جم للطين 3/ لتر بعد 100 دقيقة من التلامس. في حين أن القدرة التي يتم الحصول عليها من اوكسي تتراسكلين هي 92 مجم / جم بعد 180 دقيقة من التلامس. ويصل معدل الإزالة إلى 96٪ لتركيز الممتزة يبلغ 2جم من الطين 3 / لتر والتركيز الأولي 200 مجم / لتر.

أظهرت نمذجة عملية الامتزاز أنها تتبع نموذج الرتبة الثانية الزائفة لجميع الأنظمة المدروسة.

تم تضمين قيم معاملات نقل الكتلة الخارجية التي تم الحصول عليها لكل من تتراسكلينات في وجود الطين 3 في النطاق من 10-11 إلى 10-13 سم $^2$ / ثانية. يتأثر امتزاز المضادات الحيوية بشدة بمقاومة الانتشار داخل الجسيمات، وقد تم تأكيد هذه النتيجة من خلال القيم المنخفضة للارتيابات. كما كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية لهذا النظام أن هذه العملية تلقائية وممتصة للحرارة ومن النوع المادي.



**الكلمات المفتاحية**: الحمأة المنشطة، الامتزاز، التتراسيكلين، الأوكسي تتراسيكلين، ، الإيوزين، الأزرق الميثيلين.

# Résumé

L'adsorption sur des bioadsorbants est un procédé courant pour éliminer les micropolluants de l'eau. Le but de notre travail est l'étude du phénomène d'adsorption des différents types des polluants. L'oxytétracycline (OTC) et la chlortétracycline (CTC), ainsi que éosine et bleu de méthylène (BM) sur trois différentes boues : la boue issue de la STEP de l'Oued Lahrache MEDEA (boue 1), la boue issue de la STEP de SAIDAL MEDEA (boue 2) et la boue issue des produits laitiers ORLAC ARIB AIN DEFLA (boue 3).

Ces boues ont été préalablement lavées et caractérisées par : la spectroscopie infrarouge (IR), Microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX), microscope optique (MO) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les effets des paramètres ci-après ont été étudiés pour l'optimalisation de l'adsorption : la concentration de l'adsorbant CA, temps d'adsorption, concentration initiale des polluants $C_0$, pH et température de la solution.

Le meilleur adsorbant de l'éosine est la boue 3, où la quantité adsorbée à l'équilibre est de 91.94 mg / g après 100 min et le taux d'élimination atteint 91% pour une concentration CA de 1 g/L et une température de 20°C avec pH égale à 6. Le meilleur adsorbant de BM est la boue 1, la quantité maximale adsorbée est de 94.8 mg/g après 100 min de contact, CA=1g/L, température 30°C et pH=7.5. La boue 3 a été testée pour l'adsorption des deux antibiotiques. La capacité d'adsorption à l'équilibre de la CTC est d'environ 27 mg/g pour une concentration initiale de 100 mg/L et le taux d'élimination atteint 45% pour une concentration $CA_{(CTC)}$=1.5g/L après 100min de contact. Alors que pour la OTC la capacité obtenue est de 92 mg/g après 180min de contact avec un taux d'élimination atteint 96% pour une concentration $CA_{(OTC)}$=2 g/L et concentration initiale de 200 mg/L.

La modélisation du processus d'adsorption a montré qu'elle suit le modèle du pseudo-second ordre pour tous les systèmes étudiés.

Les valeurs des coefficients de transferts de masse externe obtenues pour OTC et CTC en présence de la boue 3 sont incluses dans la plage de $10^{-11}$ à $10^{-13}$ cm²/s. L'adsorption des deux antibiotiques est fortement influencée par la résistance à la diffusion intraparticulaire, cette constatation est encore confirmée par les faibles valeurs de RMSE et ARED. L'étude thermodynamique de ce système a révélé que ce processus est spontané, endothermique et de type physique.



**Mots clés :** Boue activée, adsorption, Tétracycline, Oxytétracycline, chlortétracycline, Eosine, Bleu de Méthylène

# Abstract

Adsorption on bioadsorbents is a common process for removing micropollutants from water. The aim of our work is to study the phenomenon of adsorption of differents types of pollutants. Oxatetracycline (OTC) and chlortetracycline (CTC), as well; eosin and methylene blue (BM) on three different sludges: sludge from the Oued Lahrache MEDEA (sludge 1), sludge from the SAIDAL MEDEA (sludge 2) and sludge from ORLAC ARIB AIN DEFLA dairy products (sludge 3).

These sludges were previously washed and characterized by infrared spectroscopy (IR), X ray dispersive energy microanalysis (DEX), optical microscope (MO) and scanning electron microscopy (SEM).

The effects of the following parameters were studied for the optimization of the adsorption: the concentration of the adsorbent CA, adsorption time, initial concentration, pH and temperature of the solution.

The best adsorbent of eosin is sludge 3, where the equilibrium-adsorbed amount is 91.94mg/g after 100 min, and the removal rate reaches 91% for CA concentration of 1g/L and temperature of 20°C with pH equal to 6. The best BM adsorbent is sludge 1, the maximum amount adsorbed is 94.8 mg/g after 100 min of contact, CA=1g/L, temperature 30°C and pH=7.5. Sludge 3 was tested for the adsorption of tetracycline. The equilibrium adsorption capacity of CTC is approximately 27 mg/g for an initial concentration of 100 mg/L and the removal rate reaches 45% of CA (CTC) =1.5g/L after 100min of contact. Whereas for OTC the capacity obtained is 92 mg/g after 180min of contact and the removal rate reaches 96% of CA (OTC) =2 g/L and initial concentration of 200 mg/L.

The modeling of the adsorption process showed that it follows the pseudo-second order model for all the systems studied.

The values of the external mass transfer coefficients obtained for OTC and CTC in the presence of sludge 3 are included in the range of $10^{-11}$ to $10^{-13}$cm²/s. The adsorption of the two antibiotics is strongly influenced by the resistance to inter particle diffusion, this finding is further confirmed by the low values of RMSE and ARED. The thermodynamic study of this system revealed that this process is spontaneous, endothermic and of physical type.



**Keywords:** Activated sludge, adsorption, Tetracycline, Oxytetracycline, Chlortetracycline, Eosin, Methylene Blue.

# Liste des figures

## CHAPITRE I

**Figure I.1** : Structure moléculaire des tétracyclines.

**Figure I.2** : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.

**Figure I.3** : Structures moléculaires (a) Eosine, (b) Bleu méthylène

**Figure I.4** : Représentation des forces intermoléculaires.

**Figure I.5** : Représentation des étapes d'adsorption

**Figure I.6** : Classes de différentes isothermes d'adsorption d'après Giles et al

**Figure I.7** : Mécanisme de bio sorption

**Figure I.8** : Structure de la paroi des bactéries Gram-, Gram+.

**Figure I.9** : La microfaune des boues.

**Figure I.10** : Les bactéries filamenteuses.

## CHAPITRE II

**Figure II.1 :** Étapes de la préparation des boues.

**Figure II.2 :** Organigramme récapitulatif des étapes de traitements de résultats.

**Figure II.3 :** Dispositif de spectrophotomètre ultra -violet.

## CHAPITRE III

**Figure III.1** : Spectre infrarouge de boue de STEP OUED LAHRECHE.

**Figure III.2** : Spectre infrarouge de boue de STEP SAIDAL.

**Figure III.3** : Spectre infrarouge de boue de STEP LORLAC ARIB.

**Figure III.4** : Microanalyse par énergie dispersive de rayons X de la boue de LORLAC.

**Figure III.5** : La boue3 observé par microscope électronique à balayage.

**Figure III.6** : Microscope optique (MO) pour (a) la boue 1 et (b) la boue 2.

**Figure III.7** : Effet de la concentration des boues sur l'adsorption de l'éosine.

**Figure III.8** : Effet de la concentration initiale de l'éosine sur: (a) boue 1, (b) boue 2 et (c) boue 3 [T=25°C, CA=1 g/l et w=250tr/min].

**Figure III.9** : Effet de la température sur le système éosine sur : (a) boue 1, (b) boue 2 et (c) boue 3 [C0=100mg/L, w=250tr/min)].

**Figure III.10** : Effet du pH pour le système éosine sur : (a) boue 1, (b) boue 2 et (c) boue 3 [C0=100 mg/L, T=30C°].

**Figure III.11** : Cinétique d'adsorption de l'éosine sur la boue 1 et la boue 2 à différentes concentrations [T=25°C, CA=1.5g/L, w=250tr/min, pH=7].

**Figure III.12** : Cinétique d'adsorption de l'éosine sur la boue 3 à différentes concentrations[T=25°C, pH=7, w=250tr/min, CA=1g/l].

**Figure III.13** : Isotherme d'adsorption du système éosine/ (boue 1 et boue 2).

**Figure III.14** : Isotherme d'adsorption du système éosine/ boue3.

**Figure III.15** : Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur : (a) la boue 1, (b) la boue 2 [T=20°C, pH=7.5, $C_A$=1g/L, w=250tr/min].

**Figure III.16** : Effet de la concentration initiale de bleu de méthylène sur la boue 3 [T=20°C, pH=7.5, $C_A$=1g/L, w=250tr/min].

.**Figure III.17** : Effet des concentrations initiales des supports sur l'adsorption de bleu de méthylène [T=20°C, pH=7.5, C0=100 mg/L, w=250tr/min].

**Figure III.18** : Effet du pH pour le système bleu de méthyléne/ boues : (a) boue 1, (b) boue 2 et (c) boue 3 [C0=100 mg/L, T=30C°, w=250tr/min].

**Figure III.19** : Effet de la température sur le système BM/boues : (a) boue 1 (CA=1g/L), (b) boue 2 (CA=1g/L) et (c) boue 3 (CA=3g/L), [C0=100mg/l, w=250tr/min].

**Figure III.20** : Cinétique d'adsorption de BM sur: (a) Boue 1, (b) Boue 2 [T=20°C, pH=7.5, C0=100 mg/L, CA=1g/L, w=250tr/min].

**Figure III.21 :** Cinétique d'adsorption de BM sur la boue 3 [T=20°C, pH=7.5, $C_0$=100mg/L, CA=3g/l, w=250tr/min].

**Figure III.22 :** Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour bleu de méthylène sur la boue 3, [C0 =50 mg / L, CA = 3g /L, T = 30 ° C].

**Figure III.23 :** Modèle cinétique du second ordre pour bleu de méthylène sur la boue 3,[C0 =100 mg / L, CA = 3g /L, T = 30 ° C].

**Figure III.24** : Isotherme d'adsorption du système bleu de méthylène :(a) boue1 et boue2 et (b) boue 3.

**Figure III.25** : Effet de la concentration de la boue 3, (a) : la quantité adsorbé, (b) : taux d'élimination [C0(CTC)=100mg/l, $C_0$(OTC)=200mg/l, T=20°C, pH=7.5, w=250tr/min].

**Figure III.26 :** Effet de la concentration initiale de CTC et OTC, (a) : quantité adsorbé, (b) : taux d'élimination [T=20°C, pH=7.5, $CA_{(CTC)}$=1.5g/l, $CA_{(OTC)}$=2 g/l, w=250tr/min].

**Figure III.27** : Variation de la quantité adsorbée en fonction de variation du pH [T=20°C, $CA_{(CTC)}$=1.5g/l, $CA_{(OTC)}$=2g/l].

**Figure III.28 :** Variation de quantité adsorbée d'OTC et CTC en fonction de la température [pH=7.5].

**Figure III.29 :** Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline et chlortétracycline, [$C_0$=100 mg/l, T=25°C, pH=7, w=250tr/min].

**Figure III.30** : Modèles cinétiques pour OTC sur la boue 3, [$C_0$ = 200 mg /L, CA = 2g /L, T = 30 ° C].
**Figure III.31**: Modèles cinétiques pour CTC sur la boue 3,[$C_0$ = 100 mg /L, CA = 1.5g /L, T = 30 ° C].
**Figure III.32** : Modèle de Weber et Morris du système (OTC/boue 3) et (CTC/boue 3), [$C_{0(OTC)}$= 200 mg/L, $C_{0(CTC)}$= 100 mg/L, C(3)= 2g/l, T= 25°C].
**Figure III.33** : Représentation du modèle de Weber et Morris pour le système tétracycline/boue 3.
**Figure III.34** : Représentation du modèle Urano et Tachikawa pour le système tétracycline/boue 3.
**Figure III.35** : Comparaison entre les modèles cinétique et diffusionnel pour le CTC/boue 3, [$C_{0(CTC)}$ = 100mg/L, T=25°C].
**Figure III.36** : Comparaison entre les modèles cinétique et diffusionnel pour l'OTC/boue 3, [$C_{0(OTC)}$ = 200mg/L, T=25°C].
**Figure III.37 :** Isotherme d'adsorption d' oxytétracycline (OTC)/ boue 3.
**Figure III.38 :** Isotherme d'adsorption de chlortétracycline (CTC)/ boue 3.

# Liste des tableaux

## Chapitre I

**Tableau I.1** : Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement.

**Tableau I.2 :** Radicaux des types des tétracyclines.

**Tableau I.3** : Caractéristiques des deux types d'adsorption.

**Tableau I.4** : Populations des boues activées.

**Tableau I.5** : Résultats des travaux antérieurs.

## Chapitre II

**Tableau II.1** : Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène et de l'éosine.

**Tableau II.2** : Propriétés physico-chimiques de la tétracycline.

**Tableau II.3** : Systèmes adsorbat / adsorbant étudié.

**Tableau II.4** : Equations mathématiques des fonctions d'erreurs utilisées.

## Chapitre III

**Tableau III.1** : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur la boue de l'OUED LAHRACHE.

**Tableau III.2** : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur la boue de STEP de SAIDAL.

**Tableau III.3** : Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur la boue de LORLAC ARIB.

**Tableau III.4** : Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants.

**Tableau III.5** : Paramètres des modèles cinétiques pour le système éosine/boues 1, 2 et 3.

**Tableau III.6** : Comparaison entre les résultats des paramètres d'adsorption de l'éosine sur les trois boues.

**Tableau III.7** : Paramètres des isothermes d'adsorption pour le système éosine / boues.

**Tableau III.8** : Paramètre des modèles cinétiques pour le système bleu de méthylène/boues 1, 2 et 3.

**Tableau III.9 :** Comparaison entre les conditions optimales pour le système l'éosine/boue 1, 2 et 3.

**Tableau III.10** : Paramètres des isothermes d'adsorption pour le système bleu de méthylène / boues.

**Tableau III.11** : Comparaison entre les conditions optimales pour le système bleu de méthylène/boues.

**Tableau III.12** : Paramètre des modèles cinétiques pour les systèmes CTC et OTC/boue 3.

**Tableau III.13** : Coefficients de transfert de masse externe pour le système tétracycline/boue 3.

**Tableau III.14** : Coefficients de diffusion intraparticulaire du système tétracycline/ boue 3.

**Tableau III.15** : Paramètres des isothermes d'adsorption pour le système Tétracycline / boue 3.

**Tableau III.16** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption pour le système : tétracyclines/boue 3.

# Nomenclature

| | | |
|---|---|---|
| A | Surface spécifique de l'adsorbant | $m^2/g$ |
| b | Constante relative à l'affinité des sites d'adsorption | L/mg |
| C | Concentration résiduelle du métal en solution | mg/L |
| $C_e$ | Concentration d'adsorption à l'équilibre | mg/L |
| $C_0$ | Concentration initiale en métal | mg/L |
| $C_s$ | Concentration du soluté dans la particule solide | $(g/m^3)$ |
| $d_p$ | Diamètre de la particule | m |
| $D_u$ | Coefficient de diffusion intraparticulaire | $m^2/s$ |
| $D_w$ | Coefficient de diffusion intraparticulaire | $m^2/s$ |
| Exp | expérimentale | |
| H | Humidité | % |
| $K_F$ | Constante caractéristique de l'équation de Freundlich | |
| $K_1$ | Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre | $s^{-1}$ |
| K | Constante de vitesse d'adsorption du second ordre | g/mg.s |
| OTC | Oxytétracycline | |
| CTC | Chlortétracycline | |
| BM | Bleue méthyléne | |
| EO | Eosine | |
| $m_0$ | Masse initiale | g |
| $n_f$ | Constante caractéristique de l'équation de Freundlich | |
| pH | potentiel d'hydrogène | |
| q | Capacité d'adsorption | mg/g |

| | | |
|---|---|---|
| $q_e$ | Capacité d'adsorption à l'équilibre | $mg.g^{-1}$ |
| $q_m$ | Capacité d'adsorption maximale | $mg.g^{-1}$ |
| S | Surface spécifique par unité de volume | $m^2/m^3$ |
| t | temps | min |
| th | théorique | |
| trs | tours | |
| V | Volume de la solution | $cm^3$ |
| $V_0$ | Volume initial | $cm^3$ |
| w | Vitesse d'agitation | tr/min |

| | | |
|---|---|---|
| B | Coefficient de transfert de masse externe | $m.s^{-1}$ |
| $\rho_{app}$ | masse volumique apparente des particules solides | $g/cm^3$ |
| $\rho_E$ | masse volumique de l'éthanol | $g/cm^3$ |
| $\rho_{réell}$ | masse volumique réelle des particules solides | $g/cm^3$ |

ARED Average relative error deviation

RMSE Root Mean Square Error

SSE Sum of error squares

$R^2$ Facteur de corrélation

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclature

INTRODUCTION GENERALE ..... 1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 4

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE ..... 7

I.1. POLLUTION DES EAUX ..... 7

I.1.1. Pollution par les antibiotiques ..... 7

I.1.1.1.Tétracyclines ..... 8

I.1.2.Pollution par éosine et bleu méthyléne ..... 13

I.1.2.1. L'éosine et le bleu méthylène ..... 13

I.2. GENERALITES SUR L'ADSORPTION ..... 14

I.2.1. Etapes d'adsorption ..... 15

I.2.1.1. Modèle de transfert de matière externe ..... 16

I.2.1.2. Modèle de transfert de matière intra particulaire ..... 18

I.2.2. Cinétiques d'adsorption ..... 19

I.2.2.1. Modèle de pseudo - premier ordre ..... 19

I.2.2.2. Modèle de pseudo-second ordre ..... 19

I.2.3. Facteurs qui influents sur l'adsorption ..... 20

I.2.4. Isothermes d'adsorption ..... 21

I.2.5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption ..... 25

I. 3. GENERALITE SUR LA BIOSORPTION ..... 26

I. 3.1. Mécanisme de la biosorption ..... 27

I.3.1.1. Mécanisme de biosorption des bactéries ..... 28

I.3.1.2. Mécanismes de biosorption des algues ..... 29
I.3.1.3. Mécanismes de biosorption des déchets agro-industriels ..... 29
I.3.2. Origine des biosorbants ..... 30
I.3.2.1. Les bactéries ..... 30
I.3.2.2. Les algues ..... 30
I.3.2.3. Les virus ..... 31
I.3.2.4. Les champignons ..... 31
I.3.2.5. La biomasse ..... 31
I.3.2.6. Les boues activées ..... 32
I.4. RESULTATS DES TRAVAUX ANTERIEURS ..... 36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 38
CHAPITRE II: PROCEDURE EXPERIMENTALE ET METHODES DE CALCUL ..... 48
II.1. PRESENTATION DES SUPPORTS UTILISES ..... 48
II.2. CARACTERISATION DES BOUES UTILISEES ..... 49
II.2.1 Etudes par spectroscopie infrarouge (IR) ..... 49
II.2.2. Microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX) ..... 49
II.2.3. Analyse par microscopie éléctronique à balayage ..... 50
II.2.4 Caractérisation physicochimique de biomasses utilisées ..... 50
II.2.4.1 Masse volumique apparente ..... 50
II.2.4.2 Masse volumique réelle ..... 50
II.2.4.3 Surface spécifique par unité de volume de la solution ..... 50
II.2.4.4 Surface spécifique par unité de masse ..... 51
II.2.4.5 Point de zéro charge (pHpz) ..... 51
II.2.4.6 Potentiel d'hydrogène pH ..... 52
II.2.4.7 Conductivité électrique ..... 52

II.3. PROCEDURE EXPERIMENTALE ..... 52
II.3.1 Choix du système adsorbat/ adsorbant ..... 54
II.3.1.1. Eosine et bleu méthyléne ..... 54
II.3.1.2. Tétracycline ..... 54
II.3. 2. Adsorption en batch ..... 55
II.3.3. Dosage des polluants ..... 55
II. 3. 4 Calcul des quantités adsorbées ..... 56
II.3.5 Exploitation des résultats de l'adsorption ..... 57
II.3.6. Analyse statistique ..... 58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... 59
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS ..... 61
III.1. CARACTERISATION STRUCTURALE DES ADSORBANTS ..... 61
III.1.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge ..... 61
III.1.2.1 La boue de STEP d'OUED LAHRACHE ..... 61
III.1.2.3. La boue de LORLAC ARIB ..... 63
III.1.3. Microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX) ..... 64
III.1.4. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB) ..... 65
III.1.5. Analyse au microscope optique (MO) ..... 66
III.1.6. Caractérisation physique et chimique de support utilisé ..... 66
III.2. ADSORPTION BATCH ..... 66
III.2.1. Adsorption de l'éosine et bleu méthylene ..... 67
III.2.1.1. Adsorption de l'éosine ..... 67
III.2.1.1.1. Etude paramétrique de l'adsorption de l'éosine sur les trois boues ..... 67
III.2.1.1.2. Etude de la cinétique d'adsorption ..... 74

III.2.1.1.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption ..... 75
III.2.1.1.4. Isothermes d'adsorption ..... 77
III.2.1.2. Adsorption de bleu méthylène ..... 79
III.2.1.2.1. Etude paramétrique de bleu méthylène ..... 79
III.2.1.2. 2. Etude de la cinétique d'adsorption ..... 85
III.2.1.2. 3. Modélisation de la cinétique d'adsorption ..... 87
III.2.1.2. 4. Isothermes d'adsorption ..... 89
III.2.2. Adsorption des antibiotiques ..... 91
III.2.2.1. Etude paramétrique ..... 91
III.2.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption ..... 96
III.2.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption ..... 97
III.2.2.4. Modélisation du transfert de masse ..... 99
III.2.2.5. Comparaison entre les modèles de transfert et cinétiques ..... 103
III.2.2.6. Isotherme d'adsorption ..... 105
III.2.2.7. Etude thermodynamique ..... 107
CONCLUSION GENERALE ..... 111
ANNEXE ..... 112

# Introduction *générale*

# INTRODUCTION GENERALE

La ressource en eau est une véritable richesse, à la fois précieuse, fragile et limitée, qui doit faire l'objet d'une gestion cohérente et rationnelle et indispensable à la vie et à toute activité économique [1]. De grandes quantités d'eau sont consommées par l'industrie, par l'agriculture et aussi pour des usages domestiques. Malheureusement, au cours de ces diverses utilisations, l'eau est souvent polluée. Son rejet en milieu naturel sous forme d'effluents plus ou moins pollués peut engendrer à court ou long terme des conséquences graves, tant pour la santé publique que pour l'environnement et avoir des répercussions économiques et sociales non négligeables [2].

Au cours de ces deux dernières décennies, plusieurs travaux de recherche [3] ont été consacrés à la mise en évidence des principaux polluants risquant d'augmenter la vulnérabilité des ressources en eau, à savoir ; les produits pharmaceutiques et les colorants.

Actuellement, les médicaments jouent un rôle dominant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevages agricoles et aquacoles. Dans la gamme de cette grande famille de médicaments, les antibiotiques représentent une part importante dans la consommation pharmaceutique dans le monde, particulièrement en Algérie.

L'Algérie a été citée parmi le top cinq des pays dans le monde consommateur d'antibiotiques selon une étude publiée en 2018 dans la revue américaine [4]. Certains antibiotiques sont facilement dégradés, tel la pénicilline, tandis que d'autres sont beaucoup plus persistants, tels que les tétracyclines. En effet, la dégradation et la disparition de ces derniers est très lente dans l'environnement, chose qui augmente la possibilité de leurs propagations et accumulations pour procréer des concentrations plus élevées [5].

De ce fait, leurs résidus s'accumulent dans les eaux et les sols et peuvent même entraîner l'apparition d'espèces résistantes (L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une valeur indicative inférieure à 1ppb de résidus d'antibiotiques dans l'environnement aquatique et inférieur à 100 ppb dans le sol) [6].

Le traitement des effluents pharmaceutiques permettra à la fois de protéger l'environnement, de réutiliser l'eau épurée en irrigation et de valoriser les boues résultantes en agriculture [7].

De même, les polluants synthétiques organiques sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine chimique, la papeterie et plus particulièrement l'industrie du textile. Les polluants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique [8].

Chaque année et d'après notre ministère de l'environnement plus de 100 million de $m^3$ d'eaux usées contenant des colorants ont été rejetées dans l'environnement en Algérie [9]. Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques, affectant la santé des populations.

Parmi les colorants détectés, on a oxytétracycline , chlortétracycline et aussi le bleu de méthylène (BM) et l'éosine. Le bleu de méthylène est utilisé comme un colorant histologique, antiseptique en traitement des plaies superficielles. Par contact, le BM est susceptible de provoquer des brûlures oculaires chez l'homme ou l'animal. Tandis que, l'inhalation de l'éosine induit des difficultés respiratoires et son ingestion buccale provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondante [10].

Les industries pharmaceutiques et textiles sont génératrices de déchets liquides chargés en matière organique difficilement biodégradable et parfois toxique.

Généralement, le traitement des rejets liquides est basé sur des étapes successives de séparation (déshuilage), traitement physicochimique, filtration par membrane, épuration biologique et adsorption sur charbon actif [11]. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation plus élevés et, dans certains cas, sont limitées en termes de rendement d'élimination.

Plusieurs travaux sont menés par de nombreux scientifiques du monde entier pour la préparation des matériaux adsorbants peux coûteux. Dans ce contexte, l'utilisation d'adsorbants naturels dérivés de matière organique constitue une alternative intéressante aux produits synthétiques [12]. Ainsi, notre objectif dans ce travail de doctorat, est d'utiliser la boue activée issue des stations d'épuration des eaux polluées (STEP), afin de valoriser cette biomasse morte supposée comme déchet solide inhérent à l'environnement.

Trois types de boues sont exploités différentes par leurs origines ; la boue issue de la STEP de l'Oued Lahrache MEDEA (boue 1), la boue issue de la STEP de SAIDAL MEDEA (boue 2) et la boue issue des produits laitiers ORLAC ARIB AIN DEFLA (boue 3). Ces trois boues sont utilisées comme matrices pour

l'adsorption des polluants suivants : l'oxytétracycline (OTC), chlortétracycline (CTC), éosine et bleu de méthylène

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble les données essentielles sur les polluants pharmaceutiques ainsi que les notions de base de l'adsorption (théorie, cinétique, les isothermes, la thermodynamique)
- ✓ Le second chapitre est consacré au travail expérimental. Les produits et les méthodes utilisées et les conditions de préparation des biosorbants sont détaillés ainsi que le protocole d'adsorption adopté.
- ✓ Le troisième chapitre, est composé de deux parties. La première est consacrée aux résultats de la caractérisation des trois adsorbants. Et la seconde partie regroupe les résultats de l'adsorption des trois systèmes étudiés :
  - Adsorption de l'éosine sur les trois boues (1, 2 et 3).
  - Adsorption de bleu méthylène sur les trois boues (1, 2 et 3).
  - Adsorption des tétracyclines (CTC et OTC) sur la boue 3.

Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et donnant quelques perspectives clôture ce manuscrit.

## Références bibliographiques

[1] BENHAMED I, (2015), Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. Thèse de doctorat. École Doctorale Mécanique, Énergétique Toulouse.
[2] Fares A, et al, (1995), Desorption kinetics of trichloroethylene from powdered soils, Environmental science and technology 29.6: 1564-1568.
[3] Khalifa H, Mahmoud, (2019), Sidi Mohamed Sherif, Lepcis Magna Coastal Area: 75-83.
[4] Goossens, H, et al, (2005), Outpatient antibiotic use in Europe and association with resistance: a cross-national database study, The Lancet 365.9459: 579-587.
[5] Klein E.Y., Thomas P., Boeckel V. Martinez M. E, Pant S., Gandra S., Levin A. S., Goossens H., Laxminarayana R., (2018), Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015, Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), 115: 3463-3470.
[6] Moreau G. E, (2011), Sources et devenir des médicaments dans le bassin versant de la Seine, Sciences de l'environnement : 21.
[7] Harja M. Ciobanu G, (2018), Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite, Science of the Total Environment, 628–629: 36–43.
[8] Baliti J., (2014), L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux, International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering, 1 Issue 6 : 2349-2163.
[9] Benguella B., (2009), Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen.
[10] Atef, Maurya, et Vanessa, al, (2018), Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin, International Journal of Biological and Chemical Sciences, Vol. 12 No.1.
[11] Ocampo R, Rivera-Utrilla J., Gómez V. C., Pacheco Show J., López-Peñalver J., (2012), Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase, Chemical Engineering Journal, 213: 88-96.
[12] Richard. D et al, (2022), Optimization of Methylene Blue Adsorption onto Activated Carbon from Bos Indicus Gudali Bones Using a Box Behnken Experimental Design, American Journal of Chemistry 12.1: 1-9.

# *Chapitre I*

# *Revue Bibliographique*

# Chapitre I: Revue Bibliographique

## I.1. POLLUTION DES EAUX

La pollution des eaux est fortement liée à l'activité humaine, elle est provoquée par des rejets industriels (métaux, colorants, produits chimiques), de phytosanitaires (tensioactifs, produits de traitements agricoles) et des produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécules thérapeutiques comme les antibiotiques, anticancéreux et hormones de synthèse). Ces derniers font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation majeure du fait que leur présence peut occasionner des impacts et des effets nocifs chez des organismes terrestres et aquatiques même à des concentrations de nano gramme [1].

Des études récentes font état de présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Les eaux usées des agglomérations (rejets domestiques et rejets hospitaliers), l'industrie pharmaceutique, les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement ainsi que les déchets provenant de l'agriculture et de l'aquaculture sont les principales sources de ces composés organiques [2]. Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations en nano-gramme (ng) et en microgramme (µg) dans diverses matrices environnementales [3].

Les produits pharmaceutiques sont éliminés par les stations de traitement des eaux et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures comme la reproduction) [2].

### I.1.1. Pollution par les antibiotiques

Parmi les nombreuses substances toxiques rejetées par l'industrie pharmaceutique, les rejets d'antibiotiques sont inquiétants [4]. En fait, les antibiotiques sont des médicaments à usage humain et vétérinaire. Après leur ingestion, la plupart ne sont pas complètement assimilés dans l'organisme, ils peuvent ainsi se retrouver dans les urines ou les selles en

molécule-mère ou sous une forme métabolisée. Les antibiotiques utilisés pour les animaux sont rejetés directement dans le sol, par suite, les eaux de ruissellement font office de source de propagation et de contamination. La quantité d'antibiotique excrétée par les animaux dépend de la nature de l'antibiotique, de la dose administrée, de l'animal et de la fréquence d'utilisation de l'antibiotique. Les hôpitaux utilisent 25% des antibiotiques et leur concentration dans les effluents est de 4 à 100 fois plus élevée que dans les effluents municipaux [5]. Les stations d'épuration n'éliminent en moyenne que 60 à 70 % des résidus médicamenteux, la demi-vie d'un médicament étant de l'ordre de plusieurs mois voire plusieurs années dans l'environnement

Plusieurs études à travers le monde montrent que les résidus d'antibiotiques sont bien détectés et quantifiés dans les effluents [6]. Ainsi en France et aux USA [7] et en Côte d'Ivoire [8] des concentrations de résidus d'antibiotiques ont été détectées à des taux variables. Au Mali, une étude menée en 2002 à Bamako sur les puits du village du Point G, constatait que ces puits étaient contaminés par les effluents du CHU hôpital du Point G [9].

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au µg/L dans diverses matrices environnementales, incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc. Le tableau I.1 [10] regroupe quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.

Du fait de leur grande utilisation, quatre familles d'antibiotiques sont majoritairement retrouvées : les tétracyclines, les sulfamides, les bêta-lactamines et les macrolides. Elles représentent environ 80% du tonnage vendu [11]. Dans notre travail, nous nous intéressons à la famille des tétracyclines.

#### I.1.1.1.Tétracyclines

Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques qui pénètrent bien dans les cellules [12,13]. Leur structure générale est présentée sur la Figure I.1.

**Tableau I.1.** Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [10].

| Groupe | Produit Pharmaceutique |
|---|---|
| Antibiotiques | Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacin, Trometoprim, Lincomycin, Penicillin, Lincomycin, Amoxycillin, Spiramycin. Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin, N4-Acetyl-Sulfamethoxazole, Sulfamethoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin. |
| Antidépressifs | Mianserin |
| Tranquillisants | Diazepam |
| Antiépileptiques | Carbamazepine |
| Anti-inflammatoires/ Analgésiques | Acide Acetylsalicylique (Aspirin), Diclofenac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phénazone, Fenoprofen, Paracetamol |
| Agents de contraste | Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopanidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine. |
| Estrogènes et Hormones | 17-β-estradiol, 17-α-ethinylestradiol, Diethylstilbestrol, Estrone, Diethylstilbestrol acetate |
| Beta-Bloquants | Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol |
| Anticancéreux | Cyclophosphamide, Ifosfamide |
| Diurétiques | Furosemide |
| Régulateurs lipidiques | Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil |

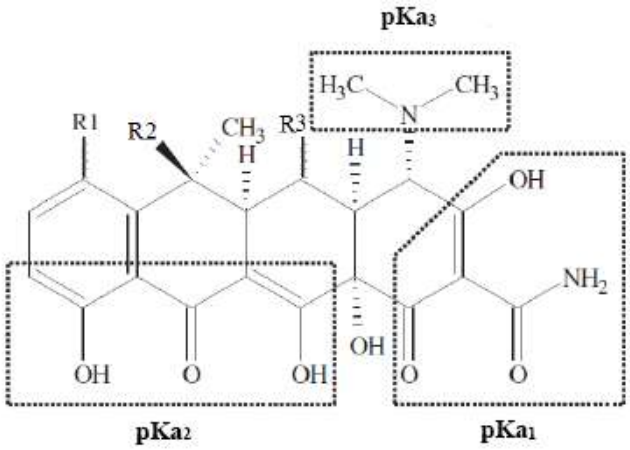



**Figure I.1.** Structure moléculaire des tétracyclines [14].

Selon la nature des radicaux ($R_1$, $R_2$ et $R_3$), quatre types de molécules tétracyclines sont distinguées : la chlortétracycline (CTC), la tétracycline (TC), l'oxytétracycline (OTC) et la doxycycline (DC). Le tableau I.2 détaille leurs structures.

**Tableau I.2.** Radicaux des types des tétracyclines [14].

| Radicaux / Tétracyclines | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ |
|---|---|---|---|
| **Tétracycline** | H | OH | H |
| **Chlorotétracycline** | Cl | OH | H |
| **Oxytétracycline** | H | OH | OH |
| **Doxycycline** | H | H | H |

En médecine humaine, les tétracyclines sont utilisées pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires. Quant à la médecine vétérinaire, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline sont administrées aux élevages pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails [15].

- **Les rejets d'antibiotiques tétracyclines dans l'environnement**

Selon l'étude effectuée en 2004 par l'agence suédoise SMPA (Swedish Medical Products Agency) sur l'impact environnemental des médicaments et produits cosmétiques et d'hygiène, neuf substances ont été classées comme dangereuses pour l'environnement aquatique : Diclofénac, Ethinylestradiol, Ibuprofène, Ivermektin, Métoprolol, Noréthistérone, Paracétamol, Tylosine et Oxytétracycline. Ces substances ne sont pas considérées à risque aigue, mais leurs effets sont inquiétants à long terme et peuvent engendrer une toxicité chronique (affectent la croissance et la reproduction de différents organismes, bactéries terrestres et aquatiques et algues) à cause de leur persistance dans les sols et les sédiments En ce qui concerne la famille des tétracyclines, ces dernières sont considérées comme très mobiles dans les sols et les sédiments, du fait qu'elles sont très solubles [16].

Les tétracyclines sont reconnues comme molécules persistantes et le temps de leur résidence varient en fonction des conditions physico-chimique locales des milieux. De manière générale, les demi- vie estimées ou mesurées des tétracyclines dans les sols sont inférieures à 360 jours et varient entre 9 et 1620 jours dans les sédiments.

Des efforts immenses ont été achevés dans la mise au point de techniques d'analyse pour la détermination des produits pharmaceutiques dans les eaux usées et les boues. Ainsi, dans l'estimation de leur évolution dans l'environnement comme la sorption et biodégradabilité. Présentement, les techniques les plus utilisées pour la détermination des produits pharmaceutiques dans l'environnement sont : GC-MS et LC-MS ou LC - MS-MS . Malgré ces efforts, cette tâche analytique est très difficile à maîtriser lors des études sur le devenir des micropolluants dans l'environnement aquatique. La difficulté réside dans la complexité de la matrice (ex : eaux résiduaires), la grande diversité des molécules, ainsi que les faibles concentrations auxquelles ces molécules sont retrouvées.

La figure I.2 montre les sources et les voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. Certains de ces composés sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau du robinet [11].

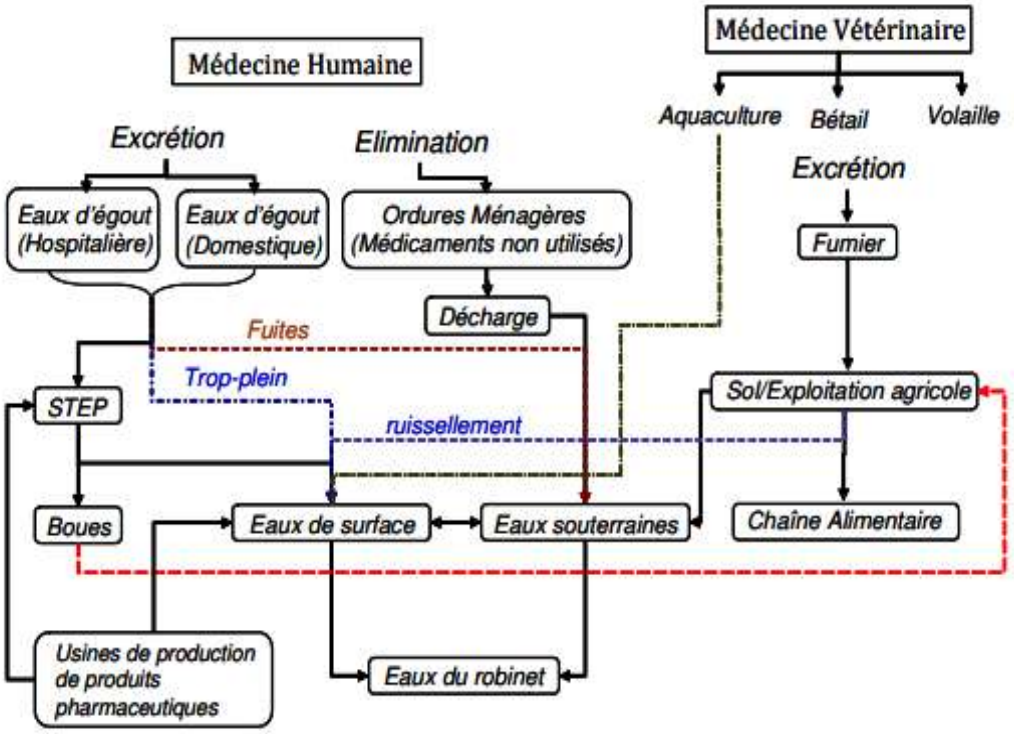



**Figure I.2.** Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [17].

La plupart des molécules thérapeutiques subissent après ingestion, des transformations chimiques donnant naissance à des métabolites pouvant être plus ou moins actifs, plus ou moins toxiques.

Le taux d'excrétion de médicaments partiellement métabolisés varie avec la constitution physique des patients, la posologie et le mode d'administration [18]. De manière

générale, leur élimination est essentiellement rénale : 60% de la dose administrée en 24 heures se retrouve dans les urines sous forme de métabolites et 10% sous forme inchangée. Au total 70% de la dose injectée ou ingérée est éliminée par les urines et les fèces [17], et se retrouve ainsi dans les effluents hospitaliers, voire domestiques. Les substances pharmaceutiques et leurs métabolites peuvent également être dégradés par des processus biotiques et/ou des processus abiotiques, par exemple par hydrolyse et par photolyse [19].

Certains métabolites de l'ibuprofène ont déjà été détectés dans l'environnement : le hydroxy et carboxyibuprofen [20]. La dégradation de sous-produits est également un sujet de préoccupation, car ils peuvent avoir une toxicité similaire ou supérieure à celle des composés parents. Certaines études de dégradation photochimique en lumière naturelle montrent l'apparition possible de dérivés photochimiques plus toxiques que les composés parents [21].

- ***Présence dans les stations d'épuration***

La majeure partie des produits pharmaceutiques arrivant jusqu'aux stations d'épuration (STEP) provient des eaux résiduaires domestiques ou hospitalières ainsi que des rejets industriels (laboratoires pharmaceutiques). Effectivement, des études dont le terrain est la STEP montrent que plusieurs produits pharmaceutiques n'y sont pas complètement éliminés et sont rejetés sous forme de contaminants dans les eaux réceptrices [22].

Ainsi, des études récentes ont montré la présence d'une grande variété des produits pharmaceutiques dans les effluents issus des STEP et dans des eaux de surface, avec des concentrations allant jusqu'à plusieurs µg/L. Les composés les plus fréquemment détectés dans les STEP sont des antibiotiques, antiépileptiques, antiphlogistiques, produits de contraste, régulateurs de lipides, bêtabloquants et tranquillisants. Or ces composés sont fortement différents dans leur structure chimique et leurs propriétés physico-chimiques.

- ***Présence dans l'eau potable***

Même si les procédés de traitement sophistiqués sont largement utilisés, des produits pharmaceutiques ont été trouvés dans l'eau potable sous forme métabolite du médicament dimethylaminophenazone, le métabolite AMDOPH, à des concentrations autours de 0.9 µg/L dans l'eau potable de Berlin. Cela montre le caractère récalcitrant de certains produits pharmaceutiques à des procédés avancés de traitement, ainsi que leur faible taux d'élimination par des procédés moins avancés [23].

### I.1.2.Pollution par l'éosine et bleu méthylène

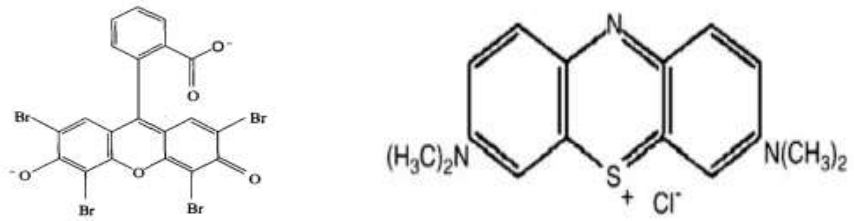
Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique [18] comme tous les composés organiques dangereux.

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontres dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants [19].

#### I.1.2.1. L'éosine et le bleu méthylène

- **Définition et structure chimique**

L'éosine est un colorant anionique portant le nom 2,4,5,7, Tétrabromo-Fluorescéine, bleu méthylène est un colorant cationique portant le nom chlorure de 3 ,7–bis (diméthylamino) phénothiazin-5-ium. Ses structures chimiques sont sur la figure. I.3.




**(a)** **(b)**

**Figure I.3.** Structures moléculaires (a) Eosine, (b) Bleu méthylène [22].

- **Les rejets de l'éosine et bleu méthylène dans l'environnement**

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture.

Par conséquence, les rejets liquides se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui

constitue une source de dégradation de l'environnement. Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques, affectant la santé des populations [23]. En raison de sa forte capacité d'adsorption par les globules rouges et la couleur rouge, les données toxicologiques de l'éosine révèlent que la teinture de ce dernier peut causer une irritation cutanée et oculaire sévère.

Un contact direct du colorant sur la peau provoque une irritation avec la rougeur et la douleur [24]. Lors de l'ingestion, elle entraîne plusieurs effets indésirables, en particulier sur les organes vitaux comme le foie, les reins, etc. [25].

## I.2. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface qui résulte d'une accumulation nette des substances à l'interface d'un solide. Elle regroupe un ensemble d'étapes (complexation à la surface du solide, diffusion et échange ionique) qui permet à des molécules ou atomes (adsorbats) présents dans un liquide ou un gaz de se fixer à la surface d'un solide (adsorbant) [26,27].

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées de nature physique ou chimique, qui correspondent à des interactions électrostatiques ou à des réactions chimiques [28]. Ces forces qui sont à l'origine du phénomène d'adsorption, se traduisent par la formation d'un champ attractif capable d'attirer les molécules situées à l'interface des deux phases (Figure I.4).

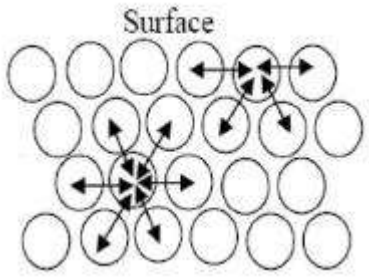



**Figure .I.4.** Représentation des forces intermoléculaires [29].

La nature de ces forces conduit respectivement à deux types d'adsorption : ***la chimi-sorption et la physisorption*** [30]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et chimique dont les différences sont résumées dans le tableau I.3.

**Tableau I.3.** Caractéristiques des deux types d'adsorption [31].

| **Adsorption physique** | **Adsorption chimique** |
|---|---|
| Formation de monocouche ou de multicouches. | Formation de monocouche seulement. |
| Réaction rapide et réversible. | Réaction lente et irréversible |
| Non spécifique. | Très spécifique. |
| Chaleur d'adsorption faible | Chaleur d'adsorption élevée |
| Formation des liaisons simples<br>Pas d'échange d'électrons. | Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons. |

### I.2.1. Etapes d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre les objectifs visés. L'étude de la cinétique est donc d'une grande importance pour définir l'efficacité d'un processus. Lors de réactions fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de réaction. Quatre étapes peuvent être citées et appliquées comme le montre la figure I.5 [32].

- *Etape1*.Transfert d'adsorbat de la masse du fluide vers le film entourant la surface de la particule d'adsorbant,
- *Etape 2*.Transfert d'adsorbat du film vers la surface de la particule,
- *Etape3*.Transfert d'adsorbat de la surface de la particule vers les sites à l'intérieur de la particule,
- *Etape 4*. Fixation de l'adsorbat sur les sites activés par des mécanismes de complexation, d'adsorption et de précipitation.

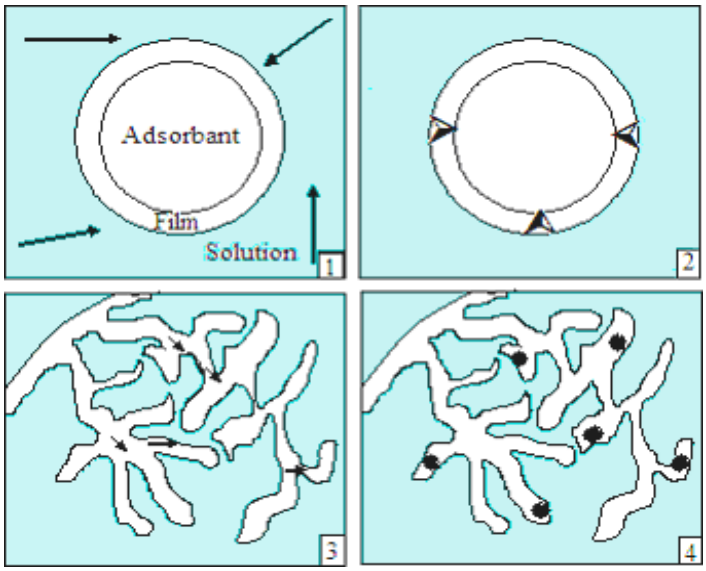



**Figure I.5.** Représentation des étapes d'adsorption [32].

Généralement, la deuxième étape décrit la résistance de transfert de matière à travers le film. La troisième étape est relative au modèle de la diffusion intra particulaire. La première et la quatrième étape sont des étapes généralement rapides.

### I.2.1.1. Modèle de transfert de matière externe

La concentration à la surface du matériau dépendra de la diffusion à travers la couche limite (étape 2). Deux modèles mathématiques sont étudiés, le premier modèle proposé par **Weber et Morris (1992)**[33]. Ce modèle suppose que la concentration du métal à la surface ($C_s$) est négligeable à t=0, et par conséquent la diffusion intra particulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est alors défini par la relation:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta A(C - C_s) \qquad (I.1)$$

Avec :

C : La concentration du soluté dans le liquide ($g/m^3$),

$C_s$ : La concentration du soluté dans la particule solide ($g/m^3$),

A : La surface spécifique par unité de masse d'adsorbant ($m^2. g^{-1}$),

$\beta$: Le coefficient de transfert de masse externe (cm/s),

$C_0$ : La concentration initiale du soluté dans la solution (mg/l),

$C_A$: La concentration de l'adsorbant (g/L),

q : La quantité en (mg) d'adsorbat par (g) d'adsorbant (mg/g), est défini par l'équation (I.2)

$$q= (C_0-C)/C_A \qquad (I.2)$$

En dérivant l'équation (I.2) et en utilisant l'équation (I.1) nous aboutissant à l'équation (I.3):

$$\frac{dC}{dt} = -\beta .S. (C - C_s) \qquad (I.3)$$

Avec : S est la surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m-1). Elle est calculée à partir de l'équation (I.4) :

$$S = \frac{6 C_A}{d_p . \rho_{app}} \qquad (I.4)$$

Où dp : Le diamètre de la particule (m),

$\rho_{app}$ : La masse volumique apparente de l'adsorbant (g/cm3).

A t $\rightarrow$0, $C_s \rightarrow 0$ et C =$C_0$ , l'équation (I.3) devient :

$$\frac{(dC)}{(dt)}_{t \mapsto 0} = -\beta S C_0 \qquad (I.5)$$

Le terme β.S est déterminé à partir de la pente de la courbe ($C/C_0$) à t $\rightarrow$ 0

$$\frac{C}{C_0} = -\beta_L .S \cdot t \qquad (I.6)$$

Le deuxième modèle adopté pour le transfert de masse externe est le modèle de Boyd. Ce modèle est généralement utilisé pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption, appliquée au transfert de masse externe. L'expression linéarisée de ce modèle est donnée par l'équation (I.7), où Bt est une fonction mathématique de la valeur (q / qe) [34].

$$Bt = -0.4977 - \log\left[1 - \frac{q}{q_e}\right] \qquad (I.\ 7)$$

Le tracé de la courbe Bt = f(t) permet de calculer le coefficient de diffusion effective Di ($cm^2/s$), avec $\left(B = \frac{4.\pi^2 D_i}{d_p^2}\right)$ est la pente de la droite tracée définit par l'équation (I. 7).

Si la droite tracée est une droite qui passe par l'origine, le processus de sorption est gouverné par la diffusion intraparticulaire. Si non la diffusion intrapartuculaire n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption [35].

### I.2.1.2. Modèle de transfert de matière intra particulaire

Pour un grain poreux, les ions de tailles inférieures à celles des pores peuvent migrer à l'intérieur du grain (étape 3). Le transport sera donc dépendant de la diffusivité moléculaire des ions et des caractéristiques des pores. La diffusion obéit à la deuxième loi de Fick. Dans ce travail, les modèles choisis se réfèrent aux théories développées par **Weber et Morris** [36].

A partir du modèle de diffusion intraparticulaire proposé par **Weber et Morris, 1992,** le coefficient de diffusion intraparticulaire est calculé, à partir de l'équation suivante :

$$q = K_w t^{0,5} \qquad (I.8)$$

Où q : La quantité en (mg) du métal adsorbé par (g) d'adsorbant (mg/g),
Kw : Coefficient de diffusion global dans la particule solide (mg.g-1.s-1/2).

$$K_w = \left(\frac{12 q_e}{d_p}\right)\left(\frac{D_w}{\pi}\right)^{0,5} \qquad (I.9)$$

où $D_w$ : Coefficient de diffusion intraparticulaire ($cm^2/s$).

Le coefficient de diffusion est calculé en déterminant la pente à l'origine du courbe (q) en fonction du temps. Une autre équation développée par **Urano et Tachikawa, 1991**[36], est proposée. La cinétique d'adsorption est modélisée par l'équation suivante :

$$-\mathrm{Log}_{10}\left[1-\left(\frac{q}{q_e}\right)^2\right]=\frac{4\pi^2 D_u t}{2.3\, d_p^2} \qquad (I.10)$$

Où $D_u$ : le coefficient de diffusion intraparticulaire ($m^2.s^{-1}$).

### I.2.2. Cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. En effet, la vitesse de réaction aboutissant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide, dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants de ce dernier se fixent sur le matériau mais aussi de l'interaction adsorbât/adsorbant. De ce fait, les modèles cinétiques d'adsorption sont divisés principalement en deux types : les modèles basés sur la réaction et les modèles fondés sur la diffusion [37].

#### I.2.2.1. Modèle de pseudo - premier ordre

Lagergreen [38], a supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant $t$ est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ($q_e$) et la quantité adsorbée ($q_t$) à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (I.11)$$

**Où**

$k_1$: constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ($min^{-1}$).

L'équation (I.11) permet la détermination de la constante de vitesse d'adsorption des solutés.

$$Ln\,(qe - qt) = ln\,qe - k_1 t \qquad (I.12)$$

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant $t$.

#### I.2.2.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant compte à la fois de la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et de la fixation lente sur les sites d'énergie faible. Il est représenté par la formule suivante [37] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (I.13)$$

**Où**

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

L'intégration de cette équation entre l'instant initial et l'instant $t$ conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \qquad (I.14)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de $(t/q_t)$ en fonction de $t$ conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse $k_2$ ainsi qu'à $qe$ théorique.

### I.2.3. Facteurs qui influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [39,40].

Il s'agit des facteurs suivants :

- **Température :** l'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomènes endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ [41].
- **pH :** le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. De ce fait, il est judicieux de connaitre l'efficacité de l'adsorption à différents pH [42];
- **Présence d'espèces compétitives :** en général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce à s'adsorber sur l'adsorbant. Yiming Li et al [18], ont trouvés que l'addition d'ions exogènes (Na+ et Ca2+) à une solution de Tétracycline entraîne une diminution de l'adsorption de celle-ci (tétracycline) sur des poudres d'hydroxyapatite incorporée au fer (Fe-HAP)**.**
- **Surface spécifique**

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant.

Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption est meilleure, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif [43].

- **Masse de l'adsorbant :** la capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante jusqu'à atteindre une limite. De fait du cout élevé de certains adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [44];
- **Nature des groupements fonctionnels :** bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci. A titre d'exemple, la surface des charbons activés contient principalement des sites oxygénés et des sites aminés [45]. Lors de l'étude de l'adsorption du phénol sur charbon actif, Ania et al, [43] ont constaté que l'adsorption du phénol sur des charbons de nature basique est plus importante que sur des charbons de nature acide ;
- **Porosité de l'adsorbant :** La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption. Le charbon macroporeux à une meilleure capacité d'adsorption que le charbon méso-poreux [46];
- **Solubilité :** la solubilité d'un adsorbât joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption;
- **Polarité :** un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbât soient de polarité voisine ;
- **Structure moléculaire de l'adsorbât :** plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Chose qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules;
- **Masse moléculaire de l'adsorbât :** les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [42].

### I.2.4. Isothermes d'adsorption

Il est essentiel d'étudier les propriétés d'équilibre adsorbât/adsorbant. Les équilibres sont généralement représentés par les isothermes d'adsorption [47], donnant la relation entre la quantité adsorbée $qe$ et la concentration en soluté $Ce$ à l'équilibre dans un solvant donné à une température constante, Il s'agit d'une relation non cinétique :

$$qe=(Ce) \qquad \text{(I.15)}$$

**Où :**

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g),

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

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât/adsorbant étudié Giles et al[48], ont proposé un modèle général des isothermes d'adsorption qui comprend quatre classes nommées par convention S, L, H et C (Figure I.6).

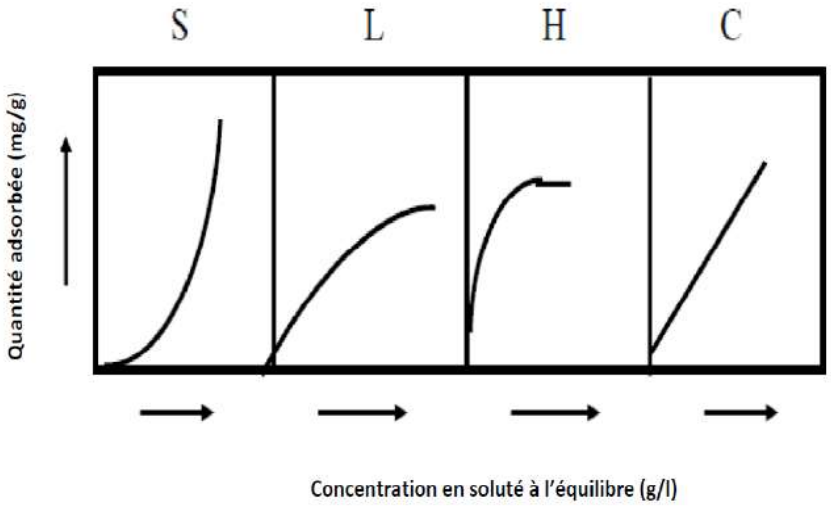



**Figure I.6.** Classes de différentes isothermes d'adsorption d'après Giles et al [48].
S : Sigmoïde ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : Partition Constante.

✓ **Isotherme de type L**

Les isothermes de type L, à faible concentration de l'adsorbât en solution, présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elles sont souvent observées quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elles peuvent également apparaitre quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable l'interaction latérales [45,49].

✓ **Isotherme de type H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée est importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

✓ **Isotherme de type S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement (cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel) et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [50].

✓ **Isotherme de type C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que des sites sont créés au cours de l'adsorption. Ces isothermes sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient pas préalablement ouverts [38,45]. Ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

➢ **Modèle de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes la plus utilisée parce qu'elle est simple et a la capacité de représenter les résultats expérimentaux à l'échelle des gammes de concentrations. Elle s'applique à l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées [51]. Cette isotherme repose sur les hypothèses suivantes :

✓ Tous les sites actifs sont identiques ;

✓ Adsorption en monocouche ;

✓ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface via la relation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m K_L Ce}{(1 + K_L\, Ce)} \qquad \text{(I.16)}$$

**Où :**

$q_e$: capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$x/_m$ : taux de recouvrement (mg/g) ;

$q_m$ : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

$C_e$: concentration de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

$K_L$ : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

Aux faibles concentrations, c'est-à-dire quand $KLCe$ << 1, la quantité adsorbée ($qe$) augmente linéairement avec ($Ce$) et l'équation de Langmuir se réduit à :

$$q_e = q_m K_L C_e \qquad \text{(I.17)}$$

Cependant, aux fortes concentrations, c'est-à-dire quand $K_L Ce$ >> 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation (I.17) est réduite à :

$$q_e = q_m \qquad \text{(I.18)}$$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir peut s'écrire comme suit :

$$\frac{1}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \qquad \text{(I.19)}$$

Avec :

Ce : la concentration résiduelle à l'équilibre (en $mg.l^{-1}$),

$q_{max}$ : la capacité maximale d'adsorption (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées) (en $mg.g^{-1}$),

b : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (en $l.mg^{-1}$).

- **Modèle de Freundlich**

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [52]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(I.20)}$$

**Où :**

$q_e$: capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$K_f$ : constante de Freundlich ;

$1/n$ : intensité d'adsorption.

La valeur de n détermine la nature de l'adsorption [53], si :

- ✓ n entre 2 à10, l'adsorption est facile ;
- ✓ n entre 1 et 2, l'adsorption moyennement difficile ;
- ✓ n inférieur à 1, l'adsorption est plus faible

Les constantes de Freundlich $K_f$ et $n$ sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \qquad (I.21)$$

Le graphe décrivant ($\log q_e$) en fonction de ($\log C_e$) donne une droite de pente $1/n$, dont l'ordonnée à l'origine est ($\log K_f$).

### I.2.5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu [54].

Le coefficient de distribution $K_D$ est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution.
Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression [55]:

$$\boldsymbol{K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m}.1000} \qquad (I.22)$$

Avec :

$K_d$ : Coefficient de distribution.

$C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)
$C_{eq}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
V : volume de l'adsorbat (L)
m : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmhotz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (I.23)$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \qquad (I.24)$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad (I.25)$$

Avec :

ΔH : Enthalpie (kJ/mole)

ΔS : Entropie (kJ/K.mole)

ΔG : Energie libre (kJ/mole)

R : constante des gaz parfaits (J/mole.K)

T : température (K)

Le tracé $Ln(K_d)$ de en fonction de 1/T permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée (ΔH > 40 kJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption) [56].

## I. 3. GENERALITE SUR LA BIOSORPTION

Une nouvelle alternative de la technologie a été mise au point pour éliminer les métaux lourds toxiques et les substances organiques et inorganiques dans les effluents industriels. Elle est appelée : biosorption, efficace, simple et pas chère. Elle correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. En effet, de nombreux travaux de recherche rapportés dans la littérature montrent que beaucoup de ces matériaux, largement disponibles, en particulier dans les pays tropicaux et subtropicaux, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants et des cations métalliques [57]. Ainsi la récupération du soluté déposé dans le biosorbant saturé peut être réalisée, car il peut être facilement libéré du biosorbant dans une solution de lavage concentré

qui régénère également le biosorbant pour une réutilisation ultérieure multiple, ceci a un coût extrêmement bas et rend ainsi le processus très économique.

La biosorption est un phénomène d'adsorption faisant intervenir en général les parois cellulaires des micro-organismes morts ou vivants. Les bactéries, les levures, les champignons filamenteux ou les algues jouent à ce sujet le rôle de capteurs efficaces pour les solutés présents en milieux aqueux relativement dilués. En outre, cette adsorption souvent identifiée comme une opération d'accumulation [58,59].

### I. 3.1. Mécanisme de la biosorption

En raison de la complexité de la composition et de la structure des matériaux biologiques constituant les membranes, le phénomène de biosorption est accompli selon des mécanismes très variés, qui sont dans beaucoup de cas insuffisamment élucidés. Cependant, ces mécanismes peuvent être classés selon le métabolisme cellulaire ou selon la localisation des sites d'adsorption, d'après un certain nombre de critères [60], comme le montre la figure (I.7) suivante :

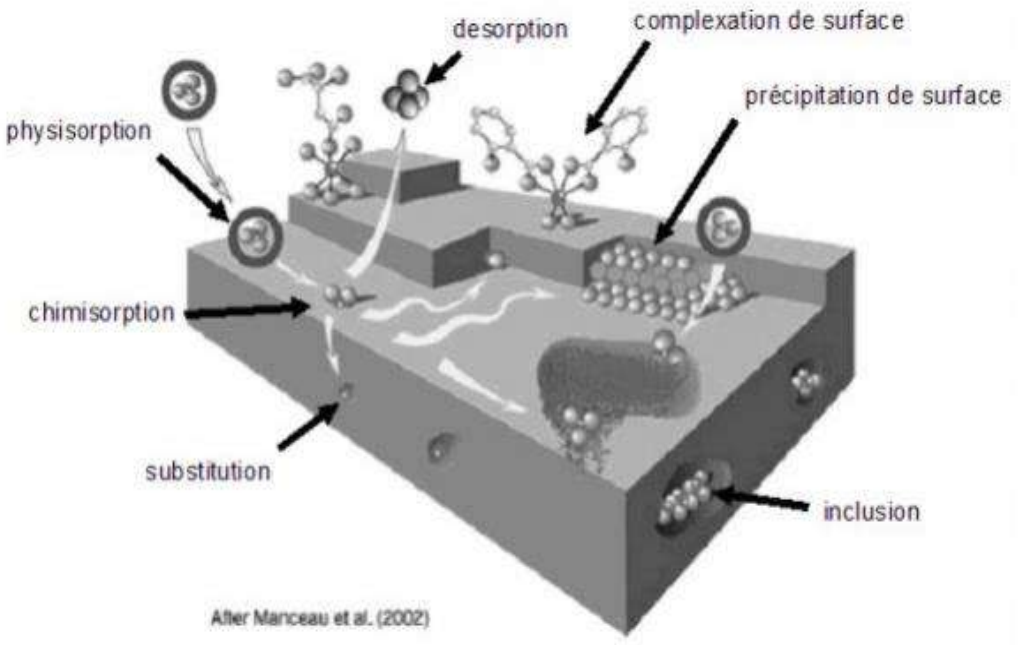



**Figure I.7.** Mécanisme de biosorption [60].

D'après cette figure, il est possible de relever les points suivants :

- La quantité du soluté transporté à travers la membrane cellulaire ensuite accumulée à l'intérieur de la cellule dépend du métabolisme cellulaire. Dans ces conditions, le phénomène de biosorption ne concerne que des micro-organismes vivants faisant appel à leur instinct défensif à l'égard d'agent toxique extérieurs. Cette réaction est souvent lente.
- Lorsque les interactions physico-chimiques, entre les solutés et les groupements fonctionnels de la paroi cellulaire, sont mises en jeu indépendamment du métabolisme, la biosorption sera alors effective par adsorption physique, par échange d'ion ou par complexation. Dans ces conditions très fréquentes, la fixation est souvent rapide et réversible. La biomasse présente, alors, toutes les caractéristiques d'une résine échangeuse d'ion ou d'un adsorbant tel que le charbon actif.

La biosorption par précipitation peut être à la fois un mécanisme qui dépendra du métabolisme cellulaire (micro-organismes vivant) ou non (biomasse mortes). En effet, en présence d'éléments toxiques, les micro-organismes vivant peuvent d'une part sécréter des substances initiant le processus de précipitation comme ils peuvent contenir au niveau de leur membrane cellulaire des groupements chimiques pouvant intervenir dans ce type de mécanisme lorsqu'ils se trouvent morts.

#### I.3.1.1. Mécanisme de biosorption des bactéries

Le principal rôle de la paroi cellulaire des bactéries consiste maintenir l'intégrité de la cellule, dont la structure diffère de celle des autres organismes, en raison de la présence de peptidoglycanes. Selon **Vijayaraghavan et Yun (2008)** [61], les acides teichoïques et téichuroniques du peptidoglycane des cellules bactériennes gram-positif, et les phospholipides, les polysaccharides du peptidoglycane des cellules bactériennes gram-négatif sont les principales substances qui expliquent la charge négative de la paroi cellulaire des bactéries, ainsi que sa capacité à piéger les polluants métalliques et les colorants. Selon les cellules bactériennes, différents groupements fonctionnels ont été décelés sur la paroi cellulaire, incluant notamment les groupements carboxyliques, phosphatés, aminés et les hydroxyles [62]. En particulier, les groupements amines sont impliqués dans la chélation de cations métalliques, mais aussi l'adsorption d'espèces métalliques ou de colorants au moyen d'interactions électrostatiques ou de liaisons hydrogènes.

### I.3.1.2. Mécanismes de biosorption des algues

La paroi cellulaire des algues marines joue un rôle déterminant dans la fixation des protons et des ions métalliques, en raison notamment de sa forte teneur en polysaccharides, constitué de groupements carboxyliques, aminés et protéine. L'algine, un des principaux constituants des algues brunes, se transforme en alginate, suite à la substitution des protons des fonctions carboxyliques par un ion métallique ($Ca^{2+}$, $Na^{+}$). Les alginates donnent ainsi lieu à des réactions d'échange d'ions entre les cations préalablement fixés sur les algues et les métaux lourds en solution aqueuse. La caractérisation d'une espèce d'algue marine, la **Turbinaria turbinata, par Alténor (2012)** [63], a mis en évidence une teneur en lignine de 12.59%, ce qui suggère que les groupements fonctionnels de types phénoliques de la lignine contribuent aux mécanismes d'adsorption de ce biosorbant. Par ailleurs, **Lodeiro et al (2005)** [64], ont mis l'accent sur le rôle de certains groupements fonctionnels chargés négativement, qui contribuent à la complexation des ions métalliques à la surface des algues.

### I.3.1.3. Mécanismes de biosorption des déchets agro-industriels

Des recherches relativement récentes ont mis en évidence le potentiel de nombreux déchets agricoles et sous-produits industriels pour l'adsorption des métaux lourds et des colorants en phase aqueuse. Dans de nombreux cas, les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont mises en relation directe avec leurs teneurs en protéines polysaccharides et composés phénoliques. Ces biopolymères présentent des groupements fonctionnels, tels que les groupements carboxyliques, sulfatés, phosphatés, aminés et les radicaux hydroxyles, ayant la capacité de fixer des ions métalliques [65]. De nombreux travaux de recherche disponibles dans la littérature tendent à montrer que la fixation des polluants métalliques peut être due à l'adsorption sur la surface et/ou à l'intérieur du réseau poreux, mais aussi la complexation ou l'échange. En effet, **Grente et al (2000)** [66], ont pu observer que l'échange d'ions est le principal phénomène régissant la fixation du nickel, du cuivre et du plomb sur la pulpe de betterave. Ces chercheurs avancent que les mécanismes de fixation sont influencés à la fois par le type d'ion et les groupements fonctionnels des sites actifs. Ainsi, soulignent-ils, les fonctions carboxyliques sont particulièrement impliquées dans des réactions d'échange d'ions. Par ailleurs, **Phan et al (2006)** [67], ont mis l'accent sur le rôle des groupements fonctionnels acides de surface, lors de l'étude de l'adsorption du colorant AR27 sur la fibre de noix de coco. En effet, malgré sa structure poreuse peu développée, la performance du matériau à l'état brut est supérieure à celle de la fibre de noix de coco carbonisée.

### I.3.2. Origine des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x$ (H2O) $_y$. les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature. Cependant, seuls les biosorbants avec une grande capacité et sélectivité d'adsorption peuvent être considérés et utilisés dans un grand processus industriel. Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : tourbe, sciure de bois, noix de coco, charbon, bois, épis de palmier, noyaux d'olives, etc. [68].

#### I.3.2.1. Les bactéries

Etre vivant, unicellulaire, de petite taille (généralement 1 micro de diamètre et quelques microns de longueur). Cellule procaryote (dépourvue d'un véritable noyau) : absence de membrane nucléaire, chromosome unique en général sa paroi est rigide faite d'un constituant spécifique : peptidoglycane.

L'utilisation de bactéries comme biosorbant a des avantages car elles sont petites, ubiquitaires, ont l'habilité de croitre dans des conditions contrôlées et résistent à des situations environnementales. Chaque genre et espèce de bactérie à une capacité d'adsorption différente.

#### I.3.2.2. Les algues

Les algues sont des organismes chlorophylliens se développant dans l'eau ou dans des milieux très humides. Bien que surtout abondantes dans les eaux des mers, des lacs, des mares, des eaux courantes et des eaux thermales, on en trouvé également sur les rochers humides et sur la terre. Exceptionnellement, elles peuvent être endophytes de tissus animaux ou végétaux. L'air, la lumière et des sels dissous sont, en plus de l'eau, nécessaires à leur développement.

Elles constituant un groupe hétérogène d'organismes, si l'on s'en rapporte à leur taille, leur habitat et leur mode de reproduction. Leurs dimensions varient depuis la forme unicellulaire microscopique jusqu'aux formes filamenteuses atteignant un mètre de longueur [69]. Il existe une grande variété d'algues, comme par exemple les algues rouges, les brunes, les vertes, etc. Elles sont présentes en grandes quantités et possèdent une large quantité de biopolymères qui peuvent lier les métaux lourds. Leur capacité d'adsorption métallique est donc élevée. De plus, elles ne requièrent quasi aucun traitement et sont bon marché.

### I.3.2.3. Les virus

Un virus est une entité biologique qui nécessite une cellule hôte, dont il utilise les constituants pour se multiplier. Les virus existent sous une forme extracellulaire ou intracellulaire. Sous la forme intracellulaire (à l'intérieur de la cellule hôte), les virus sont des éléments génétiques qui peuvent se répliquer de façon indépendante par rapport au chromosome, mais non indépendamment de la cellule hôte. Sous la forme extracellulaire, les virus sont des objets particulaires, infectieux, constitués au minimum d'un acide nucléique et de protéines. Le débat sur la nature des virus (vivants ou pas) repose sur des notions complexes et reste aujourd'hui ouvert [70].

### I.3.2.4. Les champignons

On leur reconnaît une organisation biologique très nettement distincte de celle des algues et des protozoaires. Dépourvus de pigments chlorophylliens, ils sont incapables d'effectuer de l'oxydation de composés chimiques organique. Ils végètent le plus souvent dans les milieux extérieurs à l'homme, sur la matière organique en décomposition. On les appelle alors des saprophytes. Les champignons sont caractérisés avant tout par une structure mycélienne et une organisation cénocytique. Ils sont constitués en effet par des éléments filamenteux, les hyphes, plus ou moins allongés, ramifiés, dont l'ensemble connu sous le nom de mycélium peut atteindre plusieurs mètres de longueur. Ces filaments sont en réalité de véritables tubes, résistants et protecteurs, composés principalement de chitine. A l'intérieur de ces enveloppes se trouve enfermée une masse cytoplasmique mobile contenant de nombreux noyaux.

### I.3.2.5. La biomasse

Etymologiquement biomasse signifie ensemble de la matière vivante (d'origine végétale, animale) ainsi que ses produits de transformation (les déchets organiques) [71].

L'article 19 de la loi n°2009-967 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement, du 3 août 2009, définit la biomasse comme [72] :

« La fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers».

- **Sources de biomasse**

Les sources de biomasse se subdivisent en trois catégories : forestière, agroalimentaire et urbaine. On distingue la biomasse sèche et la biomasse humide :

- Biomasse sèche comprenant les divers déchets ligneux et sont appelés « boisénergie»,

- Biomasse humide comprenant les déchets organiques d'origine agricole, agroalimentaire et urbaine et pouvant être transformés en engrais ou amendements organiques (matières fertilisantes qui enrichissent le sol en matières organiques).

➢ **Les avantages d'une biomasse**

Différents auteurs ont révélé que les biomasses présentent certains avantages suivants [73,74] :

- Une très grande porosité, la surface spécifique peut atteindre 256 $m^2$ par gramme
- Présentent une haute capacité de rétention pour les métaux contenus en trace dans les eaux ;(ex : 57% et 69% pour cobalt et nickel) ;
- Peuvent être utilisés à des températures de 30 à 450C et un pH de 2 à 8 avec une légère variation de rétention ;
- Le produit retenu par la biomasse peut être récupéré par désorption ;
- La biomasse peut être réutilisée après régénération ;
- Présentent des bonnes caractéristiques de manutention, elles peuvent être utilisées dans différents cas de configuration de réacteurs (réacteur agité, lits fixes ou autres)
- Moins chères et relativement simple à préparer.

**I.3.2.6. Les boues activées**

Les boues sont essentiellement composées de bactéries vivantes et mortes, aérobies facultatives de petite taille allant du micromètre au millimètre. A titre d'exemple, le dénombrement de la population prélevée sur une station de boues activées donne le type de valeurs présentées dans le tableau (I.4).

**Tableau I.4.** Populations des boues activées [75].

| Population par litre de boues | Espèces |
|---|---|
| de 1 à 5 $10^5$/L | Métazoaires (rotifères, nématodes) |
| $10^7$/L | Protozoaires (flagelles, ciliés) |
| $10^{12}$/L | Bactéries (floculées, filamenteuses) |

Les boues activées forment donc un écosystème très complexe où cohabitent différentes souches bactériennes et une microfaune. Les bactéries trouvées dans les boues peuvent être de type unicellulaire de forme sphérique ou cylindrique (0.5 et 5 µm) ou de type pluricellulaire dont la taille est souvent comprise entre 10 et 500µm. Un classement en fonction de la source carbonée est possible :

- Les bactéries utilisant à la fois la matière organique comme source de carbone et comme source énergétique pour le métabolisme appelées hétérotrophes.
- Les germes autotrophes utilisant le carbone des bicarbonates et du $CO_2$ comme source de carbone [76].

➢ **Origine des boues**

Le type de traitement des eaux usées, une station d'épuration peut produire, à l'origine, trois grandes catégories de boues [77]:

- Boues de traitement primaire
- Boues de traitement physico-chimiques
- Boues de traitement biologique.

➢ **Le métabolisme microbien des boues activées**

La structure des enveloppes bactériennes comprend :

- **La paroi**

C'est une enveloppe rigide qui assure la forme de la bactérie. La structure de la paroi est différente selon qu'il s'agit de bactéries Gram positif ou Gram négatif. Toutefois on trouve dans les deux éventualités un constituant commun, le peptidoglycane. C'est une macromolécule qui entoure la bactérie et qui est composée de chaînes polysaccharidiques reliées entre elles par des petits peptides qui lui donnent une structure réticulée. La chaîne polysaccharidique est faite de l'alternance d'acide N-acétyl-glucosamine et N-acetylmuramique. Le peptidoglycane peut être dégradé par une enzyme comme le lysozyme qui rompt la chaîne polysaccharidique.

La paroi des bactéries Gram positif est relativement épaisse (figure I.9) et constituée en majeure partie par le peptidoglycane. Cette barrière empêche toute sortie du cristal violet et colore en bleu les microorganismes [78]. On trouve également d'autres constituants en moins grande quantité, notamment les acides teichoïques.

La paroi des bactéries Gram négatif est constituée d'une fine couche de peptidoglycane et elle est recouverte par une autre couche contenant des protéines, des lipides et des lipopolysaccharides (figure I.9). La perméabilité de la paroi à l'alcool explique le caractère Gram négatif des bactéries.

- **La membrane cytoplasmique**

Elle est située sous la paroi, et contient des protéines et des lipides. Les fonctions de la membrane cytoplasmique sont nombreuses. Elle forme une barrière osmotique et contient des systèmes de transport qui assurent la pénétration sélective de substances (sucres, ions, acides

aminés…). On y trouve également les systèmes enzymatiques qui interviennent dans le métabolisme énergétique.

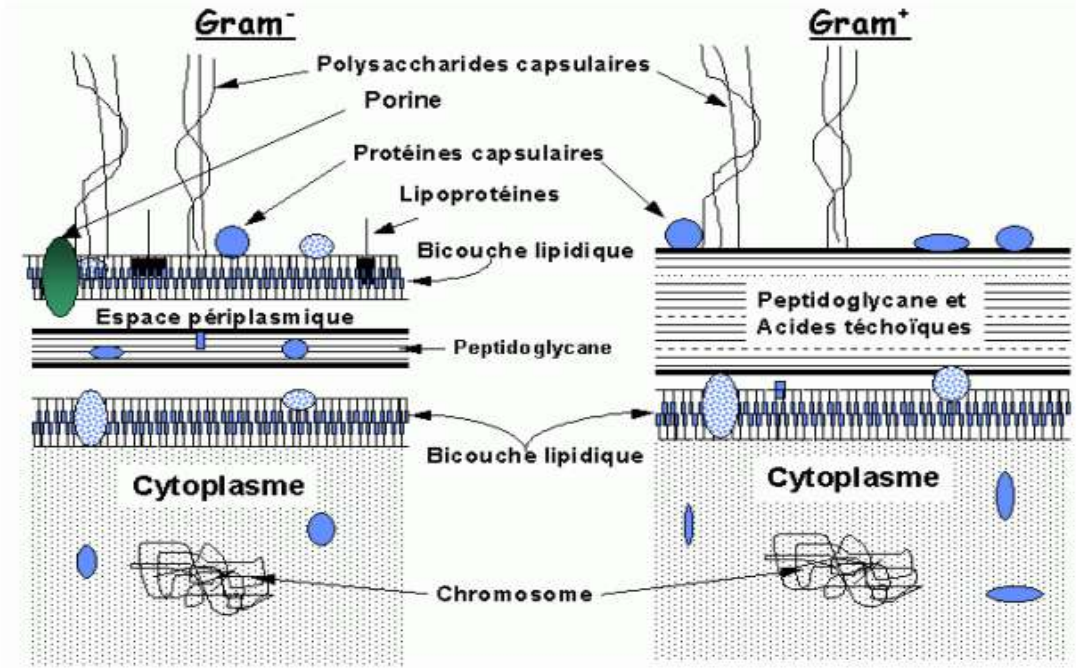



**Figure I.8.** Structure de la paroi des bactéries Gram$^-$, Gram$^+$ [78].

- **Les microorganismes et la microfaune des boues activées**

L'observation rapide et simple par microscopie optique permet d'identifier les protozoaires, métazoaires et bactéries filamenteuses de morphologies particulières comme par exemple Nocardia sp. Les bactéries filamenteuses des boues activées recouvrent une grande diversité de genres bactériens qu'il est nécessaire de pouvoir distinguer. L'utilisation de coloration «classiques » telles que Gram, noir de Soudan va donc permettre de caractériser facilement la morphologie et la physiologie de ces microorganismes.

**La microfaune** représente une quantité de cellules de l'ordre de 105 à 107 individus (Canler et al, 1999) [75], par litre de boues activées. Cette microfaune joue un rôle de prédateur des bactéries isolées et des bactéries mortes et ainsi participe à la clarification des effluents. Selon l'organisation cellulaire des microorganismes, on distingue deux familles principales : les protozoaires et les métazoaires.

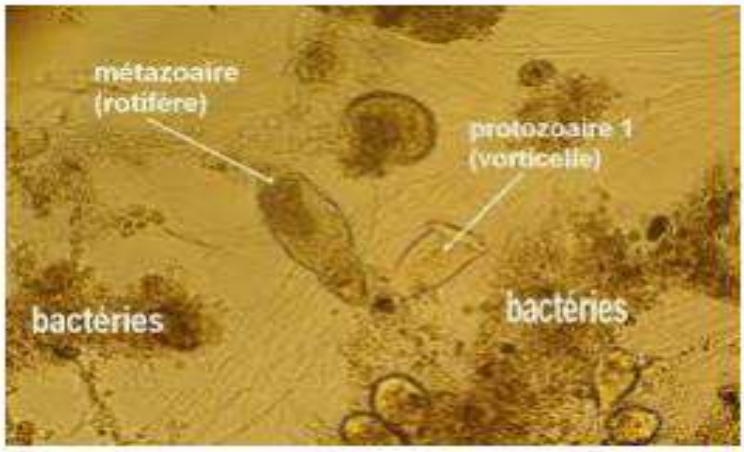



**Figure I.9.** La microfaune des boues [78].

**a. Les protozoaires**

Ce sont des organismes eucaryotes, unicellulaires, mobiles et de taille pouvant aller de 1 à 500 µm. Ils se nourrissent essentiellement des bactéries et de molécules organiques dissoutes. Le rôle principal de ces protozoaires est avant tout la clarification de l'effluent par prédation des bactéries libres. Les protozoaires sont de très bons indicateurs du fonctionnement des stations d'épuration. En effet cette microfaune est très sensible aux modifications environnementales : substrats, oxygène dissous, toxiques. La prédation peut être effectuée par broutage des bactéries à la surface des flocs par des protozoaires rampants. De plus, certains auteurs notent que le rôle bactériophage au niveau des flocs permet de maintenir des populations bactériennes jeunes pouvant assimiler plus facilement la matière organique (Rejsek, 2011) [79].

Il existe un grand nombre d'espèces de protozoaires fixés ou mobiles au niveau des flocs. D'après Amaral, A. L, et al (2004) [80], ce sont en général des ciliés (Vorticelles, Epistylis…) de l'ordre de 106 individus /L. L'âge des boues est un facteur important intervenant au niveau de la croissance des protozoaires. La figure I.10, nous présentons l'évolution des différents groupes de microorganismes.

**b. Les métazoaires**

Les métazoaires sont des organismes pluricellulaires dont la taille peut aller de 100 µm à 1mm. Leur organisation cellulaire est plus complexe que celle des microorganismes unicellulaires et leur cycle de croissance est très lent [81]. On les trouve essentiellement dans des installations avec des âges de boues élevés (stations à faible charge ou aération prolongée). Parmi les principaux métazoaires présents dans les boues activées des stations d'épuration, on retrouve essentiellement deux familles : les nématodes et les rotifères.

Les nématodes sont présents dans les boues subissant une digestion aérobie. On les trouve dans les flocs (Canler et al, 1999) [75], et leur rôle de prédateur bactérien leur permet de contribuer au renouvellement de la biomasse épuratrice.

Un âge de boue élevé est favorable au développement de rotifères. Leur présence stimule l'activité et la décomposition de la microflore (algues). Assez sensibles aux composés toxiques, ils se développent dans des boues âgées et bien oxygénées. (Degrémont, 2020) [82].

- **Les bactéries filamenteuses**

Ramothokang. T (2006) [83], a observé un grand nombre de bactéries filamenteuses (26 espèces) dans différentes stations d'épuration, et a bâti une classification comprenant sept groupes. Les différents échantillons sont observés par microscopie optique en illumination directe ou contraste de phase. Cette classification est basée d'une part sur la morphologie des filaments (vraies ou fausses ramifications, filaments mobiles, coloration de Gram…) et d'autre part sur l'absence ou la présence d'inclusions cellulaires (granules de polyphosphates, de poly-β hydroxybutyrate et de soufre.

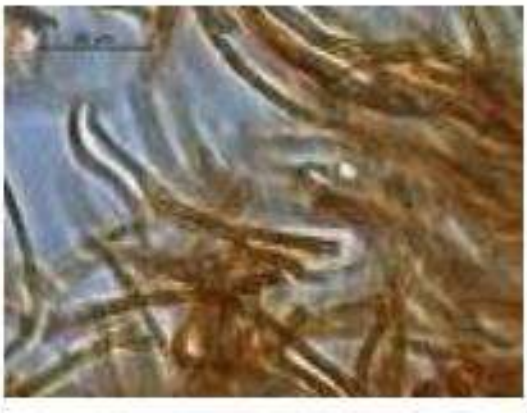


**Figure I.10.** Les bactéries filamenteuses [83].

## I.4. Résultats des travaux antérieurs

Ces dernières années, un intérêt particulier a été accordé à l'utilisation les biomasses sur différents effluents. Le tableau I.5, récapitule quelques travaux qui utilisent des biosorbants et des adsorbants choisis comme support pour l'élimination des polluants utilisés dans cette étude à savoir : la tétracycline, le bleu de méthylène et l'éosine.

**Tableau I.5.** Résultats des travaux antérieurs.

| Adsorbant | Adsorbat | q (mg/g) | Références |
|---|---|---|---|
| Lanthanum imprégnation | Tétracycline | 303.3 | **Bao-Khanh et al, 2010[84]** |
| Le sol rouge | | 12 | **Wang et al, 2010[85]** |
| Graphene oxide | | 313 | **Yuan Gao et al, 2011[86]** |
| Argile minérale | | 25 | **Hsing et al, 2011[87]** |
| Charbon actif (Coque d'arachides) | | 550 | **Pérez et al, 2012[88]** |
| Zéolite modifiée par HCl | | 20.40 | **Zou et al, 2012[89]** |
| dérivés des boues | | 670 | **R.Utrilla et al, 2013[90]** |
| Diatomite commercial | | 303 | **Yanhong et al, 2014[91]** |
| Hydroxyapatite/Argile | | 76.02 | **Ersan et al, 2015[92]** |
| Hydroxyde double en couches nanométriques | | 98.04 | **Soori et al, 2016[93]** |
| Cheveux humains | | 210.17 | **MJ .Ahmed et al, 2017[94]** |
| Hydroxyapatite(HAP) | | 17 | **Li et al, 2017[95]** |
| Hydroxyapatites synthétiques | | 11 | **Harja et al, 2018[96]** |
| Coquille de pistache | | 98.71 | **Ahmed .A et al, 2019[97]** |
| Enteromorpha clathrate | | 381.58 | **Manman.wei et al, 2022[98]** |
| Charbon actif | Eosine | 134.62 | **Jong jib et al, 2010[99]** |
| Microsphere de carboxy méthyles chitosane | | 75 | **Wu chan-cui,al, 2010[100]** |
| Chitosane | | 294.12 | **Xiao y et al, 2011[101]** |
| Soja déshuilé | | 94.01 | **Alok mittal et al, 2013[102]** |
| Argile organo locale | | 56 | **Rawan et al, 2014[103]** |
| Carbone par déchet de thé | | 400 | **L.kmmoni B et al, 2015[104]** |
| Alumina nanoparticules | | 47.78 | **Thabet et al, 2016[105]** |
| Organo magadites | | 48.01 | **Kooli et al, 2018[106]** |
| Poly aniline sel | | 335 | **Sibani et al, 2019[107]** |
| eucalyptus | | 49.15 | **Shailesh K et al, 2022[108]** |
| Argile | Bleu méthylène | 61.1 | **J.Balite et al, 2014[109]** |
| Cendres de bois | | 50 | **N Fayoud et al, 2015[110]** |
| Cucumeropsis | | 89.41 | **Kifline et al, 2018[111]** |
| Typha Latifolia | | 21.01 | **Abdelhay et al, 2022[112]** |

## Références bibliographiques

[1] Jean-Miche .P, (2006), Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, Sherbrooke, Québec, Canada.

[2] Tadrent. S, (2018), Réduction sélective de composés organiques en conditions subcritiques, Diss. Université de Technologie de Compiègne.

[3] Heberer T., Occurrence, (2002), Fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters, 131: 5-17.

[4] Boillot C., Bazin C., Tissot-Guerras F., Droguet J., Perraud M., Cetre J.C., (2008), Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities, Science of the Total Environment, 403: 113-129.

[5] Maiga. A, et al, (2018)., Les résidus d'antibiotiques dans les effluents hospitaliers de Bamaco, Mali Médical 33.3.

[6] Bocaly M., (2010), Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, l'Onema/Agences de l'eau.

[7] Hartmann A, Alder AC, Koller T, Widmer RM., (1998), Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of genotoxicity in native hospital wastewater, Environ. Toxicol. Chem.; 17: 377-82.

[8] Kolpin D W, Skopec M, Meyer M T, Furlong E and Zaugg SD., (2004), urban contribution of pharmaceuticals and others organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions, Science Total Environ. ; 328 (1-3): 119-30.

[9] Kouadio LD, Traore S K, Bekro YA, Mambo V, Dembélé A, Koné M et al, (2009), Contamination des eaux de surface par les produits pharmaceutiques en zones urbaines de Côte d'Ivoire : Cas du District d'Abidjan., Eur J SciRes.; 27 (1) :140-51.

[10] Anonyme , (2002), projet UNEP/UNESCO/UNCHS/ECA,.

[11] Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E., (1998), Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. Chemosphere, 36, Issue 2: 357-393.

[12] Mercado D.F., Magnacca G., Malandrino M, Rubert A., Montoneri E., Celi L., Prevot B.A., Gonzalez M.C., (2014)., Paramagnetic iron-doped hydroxyapatite nanoparticles with improvedmetal sorption properties. A bioorganic substrates-mediated synthesis, Applied Materials & Interfaces, 6: 3937–3946.

[13] Yala D., Merad A.S., Mohamedi D., Ouar Korich M.N., (2001), Classification et mode d'action des antibiotiques, Médecine de Maghreb.

[14] Jeong J. S., Song W., Cooper W.J., Jung J., Greaves J., (2010), Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, Chemosphere, 78: 533–540.

[15] Del Castillo, J. (2002)., Pharmacocinétique et pharmacodynamie des tétracyclines administrées via l'aliment chez le porc, National Library of Canada, Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa.

[16] Estimation Program Interface (EPI). (2000), Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington DC, United States Environmental Protection Agency, 3.12.

[17] Berthélémy. S, (2015), Médicaments et alimentation, Actualités Pharmaceutiques 54.551 : 39-42.

[18] Daughton C. G., Ternes T. A., (1999), Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of Subtle Change, Environmental Health Perspectives, 107: 907-938.

[16] Yahiaoui I., (2013), Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie.

[17] Auger. J (2020), Impact des antibiotiques céfprozil et céfoxitine sur le microbiote Eggerthella lenta, lié au métabolisme du cardiotonique digoxine.

[18] Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., J. (2003), Photochem. Photobiol A: Chemistry, 157: 111.

[19] Zawlotzki G E, (2004), Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procède électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée.

[20] Chloé B, Joan A,(2022), Risques et impacts écotoxicologiques des substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques,Hal 03793190.

[21] Ben Mansour H., (2009), Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires, Phytothérapie, 7 :202–210

[22] Madoui K., (2012), Etude de la stabilité chimique de deux colorants utilisés dans la conception des cellules photovoltaïques à colorant, Revue des Energies Renouvelables SIENR'12 Ghardaïa : 165 - 173

[23] Jong jib, (2010), Adsorptin removal of Eosin Y by granular activated carbon, clean technology, 16:277-283.

[24] Philippe, (2011), Toxicité et écotoxicité des principaux traceurs fluorescents employés en hydrogéologie et de leurs produits de dégradation, Karstologia, 58 :41-53.

[25] Philippe. B (2018)., Accés aux hétérocycles par la catalyse organométallique et la photocatalyse : Etude des cibles biologiques et propriétés anti-tumorales, Thèse de doctorat en Chimie organique.

[26] El Asri S., (2009), Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université de Agdal, Maroc.

[27] Verwilghen C., (2006), Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France.

[28] DAahou, A., Hala, N., OUazine, L, (2021)., Modélisation par la méthode du plan d'expériences de la capacité d'adsorption des colorants par des microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage , Doctoral dissertation, Université Ahmed Draira, ADRAR.

[29] Barka N., (2008), L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, Thèse de doctorat, Université Agadir, Maroc.

[30] Liu. S, et al, (2022), Non-classical hydrogen storage mechanisms other than chemisorption and physisorption., Applied Physics Reviews 9.2 : 021315.

[31] Chitour C.E., (1992) Physico-chimie des surfaces (les interfaces gaz- solide), Volume 2, OPU. Alger.

[32] Fritz W., and Merk Schlünder E.U., (1981) Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors, Chemical Engineering Science, 36: 731-741.

[33] Weber W.J., and Morris J. C., (1992) Advances in water pollution research, Ind. Proc. Int. Conf. On water pollution Sym p, 2, 162: 231-266.

[34] Boyd, G.E., Adamson, A.W., and Myers, L.S., (1947) The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic Zeolites. II. Kinetics, J. Am. Chem. Soc., 69 (11) : 2836-2848.

[35] Lee, C.K., Liu, S.S., Juang, L.C., Wang, C.C., Lin, K.S., and Lyu, M.D., (2007) Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater, Jornal Hazard. Mater; 147: 997–1005.

[36] Urano K., and Tachikawa H., (1991) Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbant, Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1887-1899.

[37] J,F, Baret et A, G, Boi, , (1968), Cinetique d'adsorption competitive, Journal of chemistry, 46 : 3211.

[38] Atkins P.W., (1994), Physical Chemistry, 5th Edition, Freeman, New York, USA.

[39] M. Mekaoui, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo dégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau, Thèse de Doctorat, Université de Rabat, Maroc, (2001).

[40] Cardot C., (1999), Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiqes et biologiques, cours et problèmes résolus, Edition Ellipses.

[41] Bouchemal F., Achour S., (2007), Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain, Larhyss Journal, 6 : 81-89.

[42] Huang S.J., Tsai Y.L., Lee Y.L, Lin C.P, Chan J.C.C, (2009), Structural Model of Rat Dentin Revisited, Chemistry of Materials, 21: 2583-2585.

[43] Ania C.O, Para J.B, Pis J.J, (2002), Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal, Fuel Processing Technology, 77-78:337-343.

[44] Moletta.R., (2006), Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires, 2ème Edition, Lavoisier, 587-591,

[45] Bennajah M., (2007), Traitement des rejets industriels liquide électrocoagulation /électroflotation en réacteur air lift, Thèse de Doctorat, INP de Toulouse, France.

[46] Jarraya, I, Sophie F, and Mourad B., (2010), Adsorption de Cov par un matériau argileux tunisien organo-Modifié, Journal de la Société Chimique de Tunisie 12 : 139-149.

[47] Rajkumar, D., K. Palanivelu, and N. Balasubramanian, (2005), combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds, journal of Environmental Engineering and Science 4.1: 1-9.

[48] Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenkenet S., Barthese V., Krimissa .M., (2011), Sorption isotherme: a reviw on physical bases Modelling and measurement, Applied Geochemistry, 22 : 249-275.

[49] Atkins P.W., (1994), Physical Chemistry, 5th Edition, Freeman, New York, USA.

[50] Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., (2008), Adsorptive removal of basic dye by chemically activated parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. Desalination, 219: 250–26.

[51] Ayari, F., E. Srasra, and M. Trabelsi-Ayadi, 2004, Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée, Journal de Physique IV (Proceedings), 122.

[52] Sakr F, Sennaoui M et al, (2014), Etude de l'adsorption de bleu méthylene sur un biomatériau à base de cactus, Journal M ater et environnement scientifique, 6(2) : 397-406.

[53] Gücek A, Sener S. S. ¸ Bilgen S., Mazmancý M.A, (2005), Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions, Journal of Colloid and Interface Science, 286 : 53–60.

[54] Belaid, K, and Smaïl K, (2011), Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science 24.2 : 131-144.

[55] Milonjik S, K, (2007), A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. Journal of the Serbian chemical society, 72: 1363-1367.

[56] Rio. S., Faur-Brasquet. C, Coq. L. LE, Clorac P. LE, (2005), Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, Environ. Sci. Technol, 39:4249.

[57] Ayhen D, (2008), Heavy metal adsorption onto agrobased waste materials, a review journal of Hazardous materials, 157-220-229

[58] Wong MF,.Lo H,.Leunng C.K and P.H.F.Yu ; (2002), Removal and recovery of copper (II) ions bacterial biosorpion ; appleid biochemistry and biotechnologie, 91-93

[59] Say R, Denizli A., Arica M.Y.; (2001), Biosorption of cadium (II), lead (II) and copper (II) with the filamentous fungus phanerochaete chrysosporium , Bioresource technology,76.

[60] Regine H.S, Viera. S.F, Volesky. B; (2000), Biosorption a solution to pollution /International microbial, 3.

[61] Vijayaraghavan, K., and Yeoung-Sang Yun, (2008), Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology advances 26.3: 266-291.

[62] Doyle, Samuel H., et al. "Amplified melt and flow of the Greenland ice sheet driven by late-summer cyclonic rainfall." Nature Geoscience 8.8 (2015): 647-653.

[63] Altenor, S., et al., (2012), Textural characteristics, physiochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga Turbinaria turbinata and its derived carbonaceous materials for water treatment application, Biochemical engineering journal 67: 35-44.

[64] Lodeiro, P, Herrero, R, Rey-Castro, C., Vilariño, T., De Vicente, M. E. S., (2005), Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga Cystoseira baccata, Water research, 39(14): 3199-3210.

[65] Al-Asheh, S., and Z. Duvnjak., (1997), Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark, Journal of hazardous materials, 56.1-2: 35-51.

[66] Assante, G., et al. (2000), Preliminary results on secondary metabolites by a hypovirulent strain of Cryphonectria parasitica., Congress of the European Foundation for Plant Pathology.

[67] Phan, Nam TS, Matthew Van Der Sluys, and Christopher W. Jones, (2006), On the nature of the active species in palladium catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura couplings–homogeneous or heterogeneous catalysis, a critical review, Advanced Synthesis & Catalysis, 348.6: 609-679.

[68] Nusbaum, F, (2008), Développement d'une installation de biosorption à l'échelle pilote, filière technologie du vivant.

[69] Asnaoui, H, and Mohamed K, (2019), Modélisation de la cinétique d'adsorptionet du diffusion du chrome (Cr) et du cadium (Cd) par l'algues, Algerian Journal of Arid Environment , AJAE, 9.2 : 12-12.

[70] Madison-Antenucci, S, et al, (2020), Emerging tick-borne diseases, Clinical microbiology reviews 33.2: e00083-18.

[71] Vincent Jacques le Seigneur, (2019), Ouvrage réalisé pour le Syndicatdes énergies renouvelables (SER), 10-31-1243.

[72] Adrianal. B, Marulanda.S, W.Harcum, (1999), Bioremediation of acid mine drainage by reduction of metal anions via algal biomass, Technical completion report, New Mexico.

[73] Pendolfi. D, (2006), Caractérisation morphologique et physiologique de la biomasse des boues activées par analyse d'image; Thèse de doctorat, université de Lorraine.

[74] Adeline M, (2022), La centrale biomasse : fonctionnement, avantages et inconvénients.

[75] Pierre C, Jean-M. P (1999), Aide au diagnostic des stations d'épuration par l'observation microscopique.

[76] Haeseler, F., Blanchet, D, (2013), La culture des algues unicellulaires, l'actualité chimique, 101 : 371-372.

[77] El Fels, L, (2014), Suivi physico-chimique, microbiologique et écotoxicologique du compostage de boues de STEP mélangées à des déchets de palmier : validation de nouveaux indices de maturité, PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse.

[78] Siham A, (2013), Particleboards production from date palm biomass, European Journal of Wood and Wood Products, 6 71:717-723.

[79] Técher, Didier, et al, (2011), Contribution of Miscanthus x giganteus root exudates to the biostimulation of PAH degradation: An in vitro study, Science of the total environment, 409.20: 4489-4495.

[80] Amaral, A. L., et al, (2004), Development of image analysis techniques as a tool to detect and quantify morphological changes in anaerobic sludge: II. Application to a granule deterioration process triggered by contact with oleic acid." Biotechnology and bioengineering 87.2: 194-199.

[81] Aida, K, and Amira R., (2021), Les bactéries filamenteuses de la boue activée: origine et identification, Diss., university center of abdalhafid boussouf-MILA.

[82] Cordier, C., Stavrakakis, C., Morga, B., Degrémont, L., Voulgaris, A., Bacchi, A., Moulin, P. (2020), Removal of pathogens by ultrafiltration from sea water, Environment international, 142:105809.

[83] Ramothokang. T, Naidoo. D. and Bux .F, (2006), Morphological shifts' in filamentous bacteria isolated from activated sludge processes; World Journal of Microbiology and Biotechnology 22.8: 845-850.

[84] Bao-Khanh, (2010), Adsorption of tetracycline on La-impregnated MCM-41 materials, jurna Envirnmenta Techngy, 31.

[85] Wang, al, (2010), Interaction entre la tétracycline et la smectite en solution aqueuse, Journal of Colloid and Interface Science, 341, numéro 2 : 311-319

[86] Yuan Gao, (2012), Adsorption et élimination des antibiotiques tétracyclines de la solution aqueuse par l'oxyde de graphène, Journal of Colloid and Interface Science, 368, Issue 1: 540-546

[87] Chang P.H. Li Z, Jean J.S., Jiang. W.T., Wang. C.J., Lin .K.H., (2012), Adsorption of tetracycline on 2: 1 layered non-swelling clay mineral illite, Applied Clay Science, 67–68:158–163.

[88] Pérez J. T., Gérente C., Sustainable Y., (2012), Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption, Chinese Journal of Chemical Engineering, 20: 524-529.

[89] Zou, al, Recherche sur l'adsorption de la tétracycline de l'eau par la zéolite modifiée par HCl, les matériaux avancés, (573-574) :43-47.

[90].Utrilla J. R, Pacheco C.V. Polo G., M. S., López J. J., Peñalver P., Pérez O., (2013), Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, Journal of Environmental Management, 131: 16-24,

[91] Yanhong chao, (2014), Diatomite commerciale pour l'adsorption de l'antibiotique tétracycline à partir d'une solution aqueuse, journal science et technologie de la séparation, 49.

[92] Mehtap E, (2015), Synthèse de composites hydroxyapatite / argile et hydroxyapatite / pierre ponce pour l'élimination de la tétracycline des solutions aqueuses, Sécurité des procédés et protection de l'environnement, 96: 22-32.

[93] Mohammad M, Soori. a, (2016), Intercalation de la tétracycline dans l'hydroxyde double en couches de nano feuilles : un aperçu de l'analyse des spectres UV / VIS, Journal du Taiwan Institute of Chemical Engineers, 63 :271-285.

[94] Ahmed. MJ, (2017), Matériau de carbone poreux de haute surface dérivé de cheveux humains pour l'isotherme d'adsorption et la cinétique d'antibiotiques tétracyclines, Bioressources Technologie, 243 : 778-784.

[95] Li Y., Wang S., Zhang Y,Han R, Wei .W., (2017), Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation, Journal of Molecular Liquids, 247:171–181.

[96] Harja M., Ciobanu G., (2018), Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite, Science of the Total Environment, 628–629: 36–43,

[97] Ahmed A. Mohammeda, (2020), Adsorption simultanée de tétracycline, d'amoxicilline et de ciprofloxacine par une poudre de coquille de pistache recouverte de nanoparticules d'oxyde de zinc, Arabian Journal of Chemistry, 13, Issue 3: 4629-4643.

[98] Wei, Manman, et al. (2022), Adsorption modeling, thermodynamics, and DFT simulation of tetracycline onto mesoporous and high-surface-area NaOH-activated macroalgae carbon, Journal of Hazardous Materials 425: 127-887.

[99] Jong jib, (2010), Adsorptin removal of Eosin Y by granular activated carbon, Clean technology, 16:277-283.

[100] Chan WU -cui, Étude sur les propriétés d'absorption des microsphères de carboxyméthyl chitosane en éosine Y, Université de technologie électronique de Guilin, Institut de génie électronique, Guilin 541004, Chine.

[101] Xiao-y al, (2011), Elimination de l'éosine y de colorant anionique d'une solution aqueuse à l'aide de chitosane modifié par 'éthylemédiamine, journal polyméres glucidiques, 84 :1350-1356.

[102] Alok M, (2013), Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal, Journal of Molecular Liquids, 179: 133-140.

[103] Rawan Al-Faze et Fethi Kooli, (2014), Propriétés d'élimination de l'éosine de l'argile organo-locale à partir d'une solution aqueuse, Orient J Chem, 30, numéro 2.

[104] kmmoni Borah Lw, al, Adsorption du bleu de méthyle et de jaune d'éosine à l'aide de carbone poreux préparé à partir de déchets de thé : étude d'équilibre d'adsorption de cinétique et de thermodynamique, journal of environnement chemical engineering, 3, 1018-1028.

[105] Mohamed S. Thabet, (2016), Évaluation des nanoparticules Sol-Gel γ-Al 2 O 3 de l'élimination du jaune d'éosine à l'aide de: paramètres d'adsorption, cinétiques et thermodynamiques, Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 06 No.03 21.

[106] Fethi Kooli, al, (2018), Removal properties of anionic dye eosin by cetyltrimethylammonium organo-clays: the effect of conter ions and regeneration studies, Molecules,23: 2364

[107] Sibani,al, (2019), Kenetic and equilibrium modeling of anionic dye adsorption on polyaniline emeraldine salt, batch and fixed bed column studies , Fibers and polymers , 20:1226-1235.

[108] Yadav, Shailesh K., Dhakate S. R., and Bhanu Pratap Singh, (2022), Carbon nanotube incorporated eucalyptus derived activated carbon-based novel adsorbent for efficient removal of methylene blue and eosin yellow dyes, Bioresource Technology 344: 126-231.

[109] Baliti J., (2014), L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux, International Journal of Innovative Research in Advanced Engineerin : 1, 2349-2163.

[110] Fayoud, N., et al, (2015), Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes), J. Mater. Environ, Sci 6.11 : 3295-3306.

[111] Kifuani, Kifline M, et al, (2018), Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin." International Journal of Biological and Chemical Sciences 12.1: 558-575.

[112] El Amri, A, et al., (2022), Adsorption of a cationic dye (Methylene bleu) by Typha Latifolia: equilibrium, kinetic, thermodynamic and DFT calculations, Chemical Data Collections 38: 100-834.

# *Chapitre II*

# *Procédure expérimentale et méthodes de calcul*

# Chapitre II: Procédure expérimentale et méthodes de calcul

L'étude présentée dans la présente section était basée sur l'utilisation de trois boues différentes tels que : la boue issue de la STEP de l'Oued Lahrache MEDEA (boue 1), la boue issue de la STEP de SAIDAL MEDEA (boue 2) et la boue issue de la STEP des produits laitiers ORLAC ARIB AIN DEFLA (boue 3). Les boues ont été caractérisé par l'analyse des propriétés structurales tel que :

la spectroscopie infrarouge (IR), Microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et microscope optique (MO).

Le protocole expérimental adopté pour les expériences d'adsorption de quatre polluants choisis à savoir : l'éosine (EO), le bleu méthylène (BM), Oxytétracycline (OTC) et Chlortétracycline (CTC) a été présenté.

## II.1. Présentation des supports utilisés

Les trois biomasses utilisées dans cette étude sont :

- La première nous a été fournie par la STEP d'OUED LAHRACHE MEDEA (la boue 1).
- Le deuxième est une boue nous a été fournie de la STEP de SAIDAL MEDEA (la boue 2).
- La troisième est une boue issue des produits laitiers de l'unité ORLAC « ARIB » AIN DEFLA (la boue 3). Ce matériau est une masse résultante d'un milieu de culture des microorganismes morts, utilisée déjà dans le traitement des eaux de l'unité et par la suite une grande partie de cette dernière est séchée puis revalorisée dans l'agriculture comme engrais.

Les trois types de boues sont préparées selon le même protocole, les étapes suivis pour la préparation de ces boues sont résumées dans l'organigramme présenté sur la figure II.1.

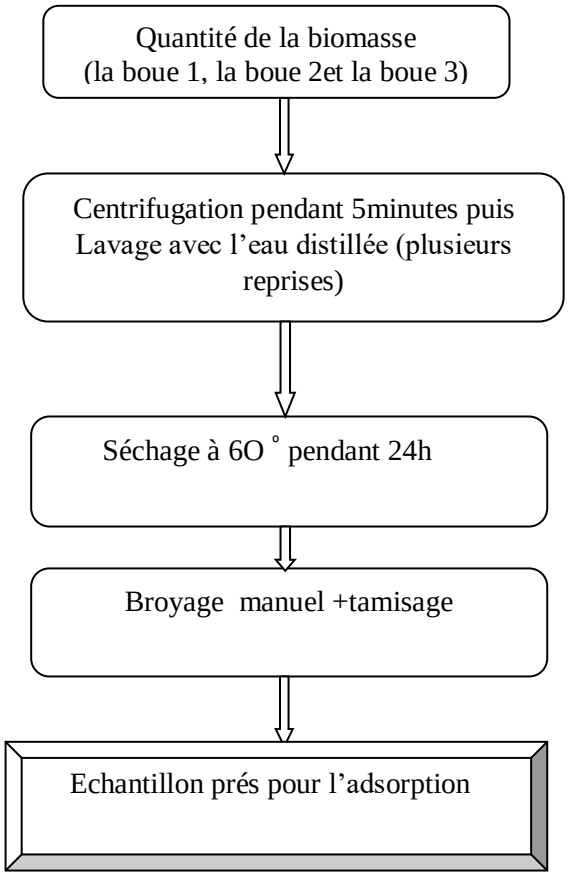



**Figure II.1.** Étapes de la préparation des boues**.**

## II.2. Caractérisation des boues utilisées

### II.2.1 Etudes par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant. Ces groupes fonctionnels peuvent être responsables de la formation des liaisons adsorbant-adsorbat. Des études par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des boues ont été effectuées sur un spectromètre FTIR (SHIMADZU FTIR-8400) à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 $cm^{-1}$, résolution de 2 $cm^{-1}$). Des pastilles constituées d'un mélange de 0.5 mg de boue et de 200 mg de KBr ont été pressées à 350 MPa, et séchées au four pendant 48 h à 110°C avant l'analyse.

### II.2.2. Microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX)

L'analyse élémentaire est l'activité permettant la détermination des éléments chimiques constituant un composé au moyen d'une analyse chimique, d'une analyse organique, d'une spectroscopie ou d'une spectrométrie d'absorption atomique, entre autres. Elle est peut être qualitative (déterminer quels éléments sont présents), et elle peut être quantitative (déterminer la quantité de chacun).

### II.2.3. Analyse par microscopie éléctronique à balayage

Les surfaces des échantillons de différentes boues ont été caractérisées par une microscopie électronique à balayage (MEB) de type JEOLJSM 6460 LA.

### II.2.4 Caractérisation physicochimique de biomasses utilisées

#### II.2.4.1 Masse volumique apparente

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse $m_0$ (g) du matériau dans une éprouvette. Le volume occupé par cette masse est noté $V_0$ ($cm^3$). La masse volumique apparente $\rho_{app}$ ($g/cm^3$) est calculée par l'équation II.2 [2].

$$\rho_{app} = \frac{m_0}{V_0} \qquad \text{(II.2)}$$

Ou :

$\rho_{app}$ : La masse volumique apparente ($g/cm^3$) ;

$m_0$ : La masse de la boue (g) ;

$V_0$ : Le volume d'eau occupant cette boue ($cm^3$).

#### II.2.4.2 Masse volumique réelle

Nous avons introduit un volume $V_0$ ($cm^3$) du matériau dans une éprouvette. La masse correspondante à ce volume est $m_0$(g). Le vide existant entre les particules de ce matériau a été comblé par un volume $V_e$ de masse $m_e$ de l'éthanol de masse volumique $\rho_e$= 0,8172 $g/cm^3$ à la température d'expérience qui est égale à 25°C. La masse volumique réelle $\rho_r$ ($g/cm^3$) est déterminée par l'équation (II.3).

$$\rho_r = \frac{m_0}{V_0 - V_e} = \frac{m_0}{\left(V_0 - \frac{m_e}{\rho_e}\right)} \qquad \text{(II.3)}$$

**Ou**

$\rho_r$ : La masse volumique réelle ($g/cm^3$) ;

$\rho_e$ : La masse volumique réelle de l'éthanol ($\rho_e$= 0,8172 $g/cm^3$) ;

$m_0$ : La masse de la boue (g) ;

$V_0$ : Le volume d'eau occupant cette boue ($cm^3$) ;

$m_e$ : La masse de l'éthanol(g) ;

$V_e$ : Le volume de l'éthanol ($cm^3$).

### II.2.4.3 Surface spécifique par unité de volume de la solution

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface spécifique par unité de volume ($m^2/m^3$) est calculée par l'équation (II.4), [3,4].

$$S = \frac{6}{d_p} \qquad (II.4)$$

Ou :

$d_p$ : Diamétre de la particule (m) ;

S : Surface spécifique par unité de volume ($m^{-1}$)

### II.2.4.4 Surface spécifique par unité de masse

La surface spécifique par unité de masse A ($m^2/g$), est un paramètre important dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide défini par son diamètre $d_p$. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit. Elle est calculée à partir de l'équation (II.5) [5].

$$A = \frac{S}{\rho_{app}} \qquad (II.5)$$

A : La surface spécifique par unité de masse ($m^2/g$) ;

S : Surface spécifique par unité de volume ($m^{-1}$);

$\rho_{app}$ : La masse volumique apparente ($g/cm^3$).

### II.2.4.5 Point de zéro charge (pHpz)

Il existe un pH pour lequel l'adsorbant est électriquement neutre en solution. C'est-à-dire que la somme des charges à la surface est nulle. Ce pH est appelé pH au point de charge zéro ($pH_{pz}$).

Pour déterminer le $pH_{pz}$, la méthode de la première bissectrice a été utilisée. Cette méthode consiste à préparer des solutions de chlorure de sodium (NaCl) 0,1 M ayants des pH différents ; 2, 4, 6, 8, 10. Les valeurs des pH ont été ajustées avec un pH-mètre de type HANNA (instruments HI8519N) en utilisant des solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique. Ainsi, 0,1 g de l'adsorbant ont été mis en contact avec 20 mL de chaque solution. Le mélange a été mis sous

agitation magnétique pendant 72 h. La suspension a été filtrée à travers un papier filtre et le pH du filtrat mesuré est le $pH_{pz}$ [6].

#### II.2.4.6 Potentiel d'hydrogène pH

La détermination de ce paramètre consiste à mesurer le pH d'une suspension solide grâce à un pH-mètre de type HANNA (instruments HI8519N). La suspension solide est préparée en mettant une masse de solide dans un volume d'eau bien précis.

#### II.2.4.7 Conductivité électrique

La détermination de la conductivité d'une suspension solide est effectuée grâce à un conductimètre de type HANNA. La suspension solide est préparée en mettant une masse de solide dans un volume d'eau bien précis.

### II.3. Procédure expérimentale

Le protocole suivi pour l'étude de l'adsorption des polluants utilisés sur les différents polluants est détaillé sur l'organigramme représenté sur la figure II.2.

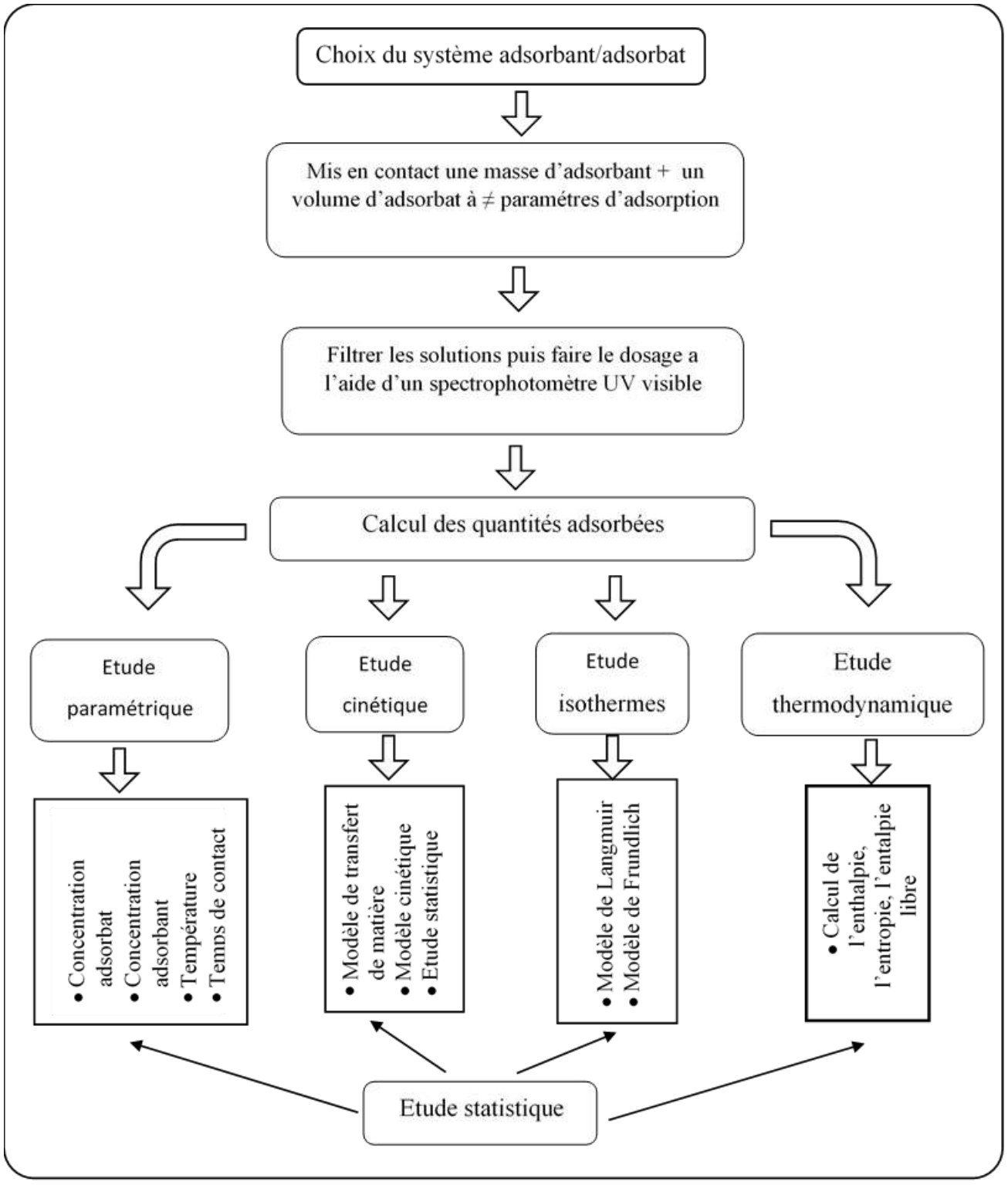


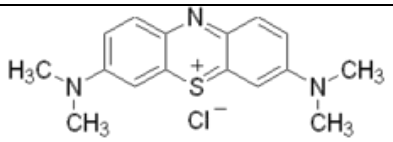
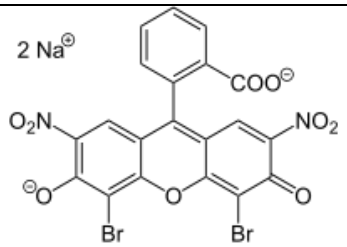

**Figure II.2.** Organigramme récapitulatif des étapes de traitements de résultats.

### II.3.1 Choix du système adsorbat/ adsorbant

#### II.3.1.1. Eosine et bleu méthyléne

Deux polluants appartenant à deux familles différentes seront testés sur les trois boues. Le premier est l'éosine qui appartient à la famille des colorants anioniques et le deuxième est le bleu de méthylène, qui est un colorant cationique, Les propriétés physico-chimiques des deux colorants sont regroupées dans le tableau II.1

**Tableau II.1**. Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène et de l'éosine [7].

| Polluant | **Masse molaire** | **Solubilité dans l'eau $10^3$(g/L)** | **Formule chimique** | **Structure chimique** |
|---|---|---|---|---|
| Bleu méthylène | 319.852 ± 0.022 g/mol | 40 g/ L à 20 °C | **$C_{16}H_{18}ClN_3S$** |  |
| Eosine | 691.68 g/mol | 500 g/l à 20°C | **C20H6Br4Na2O5** |  |

#### II.3.1.2. Tétracycline

Deux antibiotiques appartenant aux mêmes familles de tétracyclines : l'oxytétracycline (OTC) et chlortétracycline (CTC). La tétracycline $C_{22}H_{24}N_2O_8HCl$ est une poudre jaune cristalline, inodore hygroscopique [8]. Solution aqueuse contenant 100mg/L d'eau distillée ; son pH est comprise entre 2 à 3. Les propriétés physico-chimiques de la tétracycline sont regroupées dans le tableau II.2

**Tableau II.2**. Propriétés physico-chimiques de la tétracycline [8].

| Polluant | **Volume ($nm^3$)** | **Surface ($nm^2$)** | **Solubilité dans l'eau $10^3$(g/L)** | **Log(K)** | **Log(PKa)** |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxytétracycline | 0 .413 | 4.074 | 17 | -0.90 | 3.22, 7.46, 8.94 |
| Chlortétracycline | 0.416 | 4.105 | 4.2 | -0.62 | 3.33, 7.55, 9.33 |

Afin de déterminer les conditions optimales de la fixation des colorants organiques et les antibiotiques utilisées nous avons effectué un ensemble d'expériences, où nous avons varié le type de support et celui du polluant. Le tableau II.3 présente les différents systèmes adsorbat/adsorbant étudié.

**Tableau II.3**. Systèmes adsorbat / adsorbant étudié.

| | Adsorbant | | |
|---|---|---|---|
| | Boue (1) | Boue(2) | Boue (3) |
| Adsorbat | • Eosine Y<br>• Bleu de méthylène | • Eosine Y<br>• Bleu de méthylène | • Eosine Y<br>• Bleu de méthylène<br>• Oxytétracycline<br>• Chlortétracycline |

### II.3. 2. Adsorption en batch

Toutes les expériences ont été effectuées en batch. Un mélange d'adsorbant et d'adsorbat à une concentration bien définie a été agité avec un agitateur magnétique (250 tours / min) pendant un certain temps. Le mélange a été filtré par papier filtre et dosé par spectrophotométrie

UV - visible.

Les conditions opératoires choisies dans ce travail sont les suivantes :

- Temps de contact : 0 - 3h ;
- Concentration d'adsorbant : 1 – 4 g/L ;
- Concentration d'adsorbat : 20 - 300mg/L ;
- Température : 15 - 50 °C ;
- pH : 2 - 12.

### II.3.3. Dosage des polluants

Les différentes solutions destinées aux essais, sont préparées à partir d'une solution mère, celle-ci est obtenue par dissolution d'un gramme (1g) de polluant dans un litre d'eau distillée. La dilution de différentes proportions des solutions mère par un volume d'eau distillée donnée, nous fournit des solutions filles à différentes concentrations allant de 1 à 100 mg/L.

Le choix de la méthode d'analyse est porté sur le dosage par spectrophotométrie UV-visible, cette méthode d'analyse est la plus appropriée pour le dosage de ce type de substances,

c'est une méthode simple et rapide, elle convient très bien pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons. La spectrophotométrie UV−Visible est une méthode spectroscopique qui utilise l'interaction rayonnement−matière. Grâce à la loi de Beer−Lambert, il est possible de déterminer la concentration d'un constituant par la mesure de la densité optique de la solution selon la relation suivante [9]:

$$\mathbf{A = \varepsilon . l . C} \qquad \text{(II.7)}$$

A : absorbance (ou densité optique D.O) ;

**ε**: coefficient d'extinction (L/mol.cm ) ;

l : épaisseur de la cuve (cm) ;

C : concentration de la solution à doser (mol/L).

Les concentrations des polluants sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-2005 model : SELECTA) représenté sur la figure II.3, il est muni d'une cuve de 1 cm de longueur, à leur maximum d'absorption ($\lambda_{max}$ = 370 nm pour chlortétracycline et $\lambda_{max}$= 350nm pour l'oxytétracycline) ; ($\lambda_{max}$=514 nm pour l'éosine et $\lambda_{max}$=660 nm pour le bleu de méthylène).

Deux cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur sont utilisées, une contenant la solution à doser et l'autre contenant la solution de témoin. La concentration de chaque polluant après adsorption est déterminée directement à l'aide des courbes d'étalonnages (voir l'annexe).



**Figure II.3**. Dispositif de spectrophotomètre ultra -violet.

### II. 3. 4 Calcul des quantités adsorbées

Vu la faible granulométrie de l'adsorbant utilisé et le fait que l'opération a été menée avec une agitation suffisante assurant une bonne homogénéité du système, nous émettons l'hypothèse que le rapport (masse d'adsorbant /volume de solution) reste constant pendant toute l'opération.

Les quantités adsorbées ont été exprimées de manière générale sous forme de capacité d'adsorption « q » que nous définissons comme suit [10] :

$$q = \left( \frac{C_0 - C}{m} \right) V \qquad \text{(II.8)}$$

Posant $C_B = m/V$, l'équation (II.8) devient alors :

$$q = \frac{C_0 - C}{C_B} \qquad \text{(II.9)}$$

Le taux d'élimination E a été calculé par l'équation :

$$E = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) .100 \qquad \text{(II.10)}$$

Avec :

$C_0$ : Concentration initiale du polluant en solution (mg/L),

C : Concentration résiduelle du polluant en solution (mg/L),

q : Capacité de adsorption de l'adsorbant en mg d'adsorbat par g d'adsorbant (mg/g),

E : Taux d'élimination des polluants (%),

m : Quantité d'adsorbant utilisée (g),

V : Volume de la solution (L),

$C_A$ : Concentration d'adsorbant (g/L).

### II.3.5 Exploitation des résultats de l'adsorption

Les résultats obtenus de l'adsorption ont été traités ainsi :

- Etudes paramétrique : l'effet des conditions opératoires citées précédemment sur le comportement des systèmes d'adsorption étudiés a été investigué ;
- Etude cinétique : L'étude de la cinétique de sorption a été réalisée en effectuant des prélèvements à des intervalles de temps réguliers, tout en gardant le rapport solide/ liquide constant. Ce rapport représente la masse de l'adsorbant rapportée au volume de la solution ;

  - Isothermes d'adsorption : deux isothermes d'adsorption ont été appliqués, Freundlich et Langmuir ;

  - Etude thermodynamique : l'énergie libre, l'enthalpie de la réaction ainsi que l'entropie ont été déterminées.

### II.3.6. Analyse statistique

La vérification des modèles proposés pour décrire la cinétique et l'isotherme d'adsorption est basée sur quelques fonctions d'analyse statistiques de régression et de corrélation, à savoir : le coefficient de détermination $R^2$, l'écart de l'erreur relative moyenne ARED, qui permis de minimiser la distribution des erreurs fractionnaires sur toute la gamme de concentration étudiée, la somme des carrés d'erreurs (SSE) et la variance R. Les fonctions et les constantes de toutes les analyses d'erreur sont présentées dans les tableaux II.3.

**Tableau II.3 .** Equations mathématiques des fonctions d'erreurs utilisées[2].

| Fonction d'erreur | Abbreviation | Equation |
|---|---|---|
| **Coefficient de determination** | $R^2$ | $1-\frac{\sum_{i=1}^{n}(q_{exp}-q_{calc})^2}{\sum_{i=1}^{n}(q_{exp}-\overline{q_{calc}})^2}$ |
| **Ecart relative moyenne** | ARED | $\frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\lvert(q_{exp}-q_{calc})/q_{exp}\rvert)$ |
| **Variance** | R | $\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(q_{exp}-\overline{q_{calc}})^2$ |
| **Somme des carrés d'erreurs** | SSE | $\sum(q_{calc}-q_{exp})^2$ |

Où :

n : est le nombre de points des données expérimentaux.

$q_{exp}$ : est la quantité d'adsorption expérimentale (mg/g)

$q_{calc}$ : est la quantité d'adsorption calculée théoriquement (mg/g).

## Références bibliographiques

[1] Plagnol, A, and Lorraine G, (2011), Fonctionnement en situation réelle et insertion professionnelle des sujets schizophrènes, 53e Congrès National de la Société Française de Psychologies.

[2] Trachi, M, et al, (2014), Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (Prunus amygdalus) amère, BASE.

[3] Weber W.J., and Morris J. C., (1992), Advances in water pollution research, Ind. Proc. Int. Conf. On water pollution Sym p, 2, 162: 231-266.

[4] Sankar M., Sekaran G., Sadulla S., and Ramasami T., (1999), Removal of diazo and triphenyl methane dyes from aqueous solutions through an adsorption process, J. Chem. Technol. Biotechnol; 74 (4): 337–344.

[5] Sağ, Y, and Yücel A., (2000), Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin, Process Biochemistry, 36.1-2: 157-173.

[6] Maazou, R, et al, (2017), Influence de l'occupation des terres sur la dynamique des communautés végétales en zone Sahélienne: cas de la commune rurale de Dantchandou (Niger), International Journal of Biological and Chemical Sciences 11.1: 79-92.

[7] Yala, J-F, et al, (2017), Etude préliminaire de l'évaluation des paramètres physico-chimiques, détection et dénombrement des coliformes totaux et fécaux dans quelques lacs de la ville de Franceville (Gabon)[Preliminary study of the evaluation of physicochemical parameters, detection and enumeration of total and faecal coliforms in some lakes of the town of Franceville, International Journal of Innovation and Applied Studies 20.3: 963-974.

[8] Salvia, M-V, et al, (2011), Développement d'une méthodologie analytique par PLE/SPE-LC/MS/MS pour l'analyse de deux familles d'antibiotiques vétérinaires: les Tétracyclines et les Fluoroquinolones, SEP 2011-9ème congrès francophone de l'AfSep sur les sciences séparatives et les couplages.

[9] Vose, James M., et al, (1995), Vertical leaf area distribution, light transmittance, and application of the Beer–Lambert Law in four mature hardwood stands in the southern Appalachians, Canadian Journal of Forest Research 25.6: 1036-1043.

[10] Tazerouti, N, and Moussa A, (2010), Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée, Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 23.3: 233-245.

# *Chapitre III*
# *Résultats et discussions*

# Chapitre III: Résultats et discussions

Ce chapitre est subdivisé en trois parties principales. La première englobe et illustre les résultats trouvés lors des caractérisations réalisées sur les adsorbants utilisés dans cette étude. Cela, afin de recueillir le maximum d'information sur leurs structures. La deuxième, quant à elle, met l'accent sur l'étude du phénomène d'adsorption des tétracyclines (OTC et CTC), éosine et bleu méthylène sur trois différentes types de boue : la boue issue de la STEP de l'Oued Lahrache MEDEA (boue 1), la boue issue de la STEP de SAIDAL MEDEA (boue 2) et la boue issue des produits laitiers ORLAC ARIB AIN DEFLA (boue 3). Cette partie traite tous les aspects de l'adsorption en termes de cinétique, isotherme et modélisation des systèmes étudiée.

## III.1. CARACTERISATION STRUCTURALE DES ADSORBANTS

### III.1.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [1]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Les résultats d'enregistrement du spectre infrarouge représentent dans les figures (III.1, III.2 et III.3).

#### III.1.2.1 La boue de STEP d'OUED LAHRACHE

Les pics les plus intenses sont reportés dans la large bande d'absorption vers 3418.8 $cm^{-1}$ qui représente les vibrations d'étirement de groupement O-H. Le groupement C=O : On trouve sur le spectre une bande 1643.2 $cm^{-1}$ qui se situe dans l'intervalle (1640 – 1670) $cm^{-1}$, il existe aussi un groupement de bandes 1033.8 $cm^{-1}$ ; elle est due à liaison du R-C-O.

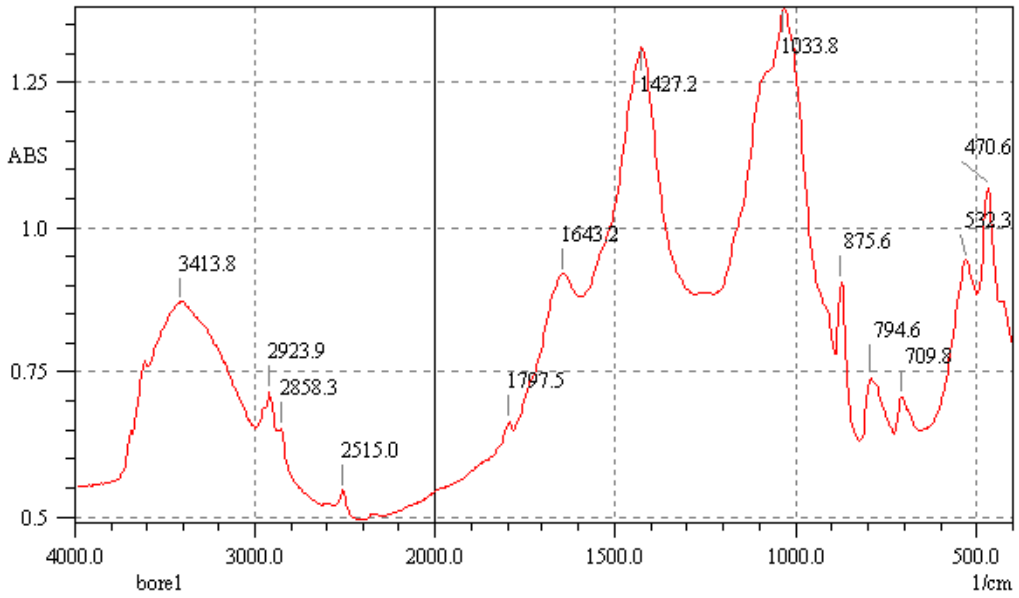



**Figure III.1**. Spectre infrarouge de la boue ( STEP OUED LAHRECHE).

**Tableau III.1.** Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur la boue de l'OUED LAHRACHE.

| **Le nombre d'onde ($cm^{-1}$)** | **Liaison** |
|---|---|
| **3400-3500** | **O-H** |
| **3280-3460** | **N-H** |
| **2800-3000** | **C-H** |
| **1640-1670** | **C=O** |
| **1600-1660** | **C-O** |
| **700-1200** | **C-C** |
| **1000-1050** | **R-C-O** |
| **860-900** | **C-OH** |

### III.1.2.2. La boue de STEP de SAIDAL

Les larges pics d'absorption autour de 3400 $cm^{-1}$ étaient indicatifs de l'existence des groupes hydroxyle O-H. Le groupement C=C : On trouve sur le spectre deux bandes qui se situent dans l'intervalle (1430 – 1663) $cm^{-1}$, la première à 1427.2 $cm^{-1}$ et la deuxième à 1620.1 $cm^{-1}$ ; elles sont dues aux liaisons du cycle aromatique (phénol) et aux liaisons C−O.Le pic à 1118.6$cm^{-1}$ était attribué à la vibration de groupe cétone.

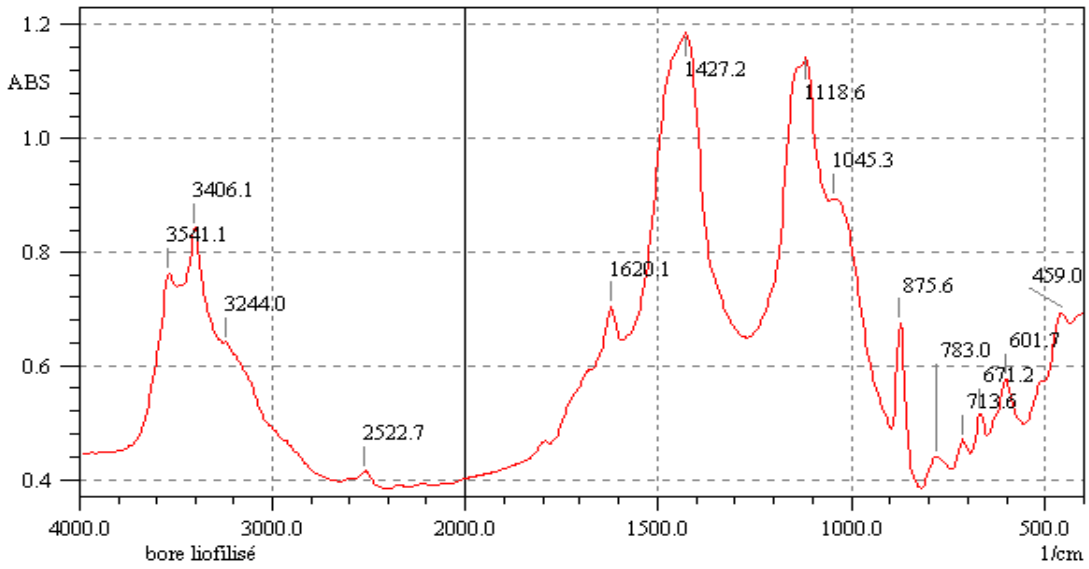



**Figure III.2**. Spectre infrarouge de la boue (STEP de SAIDAL).

**Tableau III.2**. Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur la boue STEP de SAIDAL.

| **Liaison** | **Le nombre d'onde ($cm^{-1}$)** |
|---|---|
| **O-H (Alcool), N-H (Amine)** | **3400-3500** |
| **C-O (Alcool)** | **1600-1660** |
| **Cycle** | **1430-1663** |
| **R-C-O** | **1000-1050** |
| **C-C** | **700-1200** |
| **C-OH** | **860-900** |
| **N-C=O** | **570-630** |

### III.1.2.3. La boue de LORLAC ARIB

Les bandes les plus intenses sont reportés dans la large bande d'absorption vers 3742.03 $cm^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H des fonctions carboxyles, phénols ou alcools et de l'eau adsorbée. Les pics entre 2810 $cm^{-1}$ et 3000$cm^{-1}$ correspondent aux bandes (C-H) Aldéhyde.

Nous constatons aussi des bandes d'absorption vers 2299.22$cm^{-1}$des liaisons C=C (aromatique), et aux alentours de 1427.37 $cm^{-1}$des liaisons C-N (amine aliphatique). Des vibrations d'élongation de N–H (ions ammoniums) donnent des bandes d'absorption à 802.41$cm^{-1}$. Les pics à 717.54$cm^{-1}$ caractérisent les bandes (C-S).

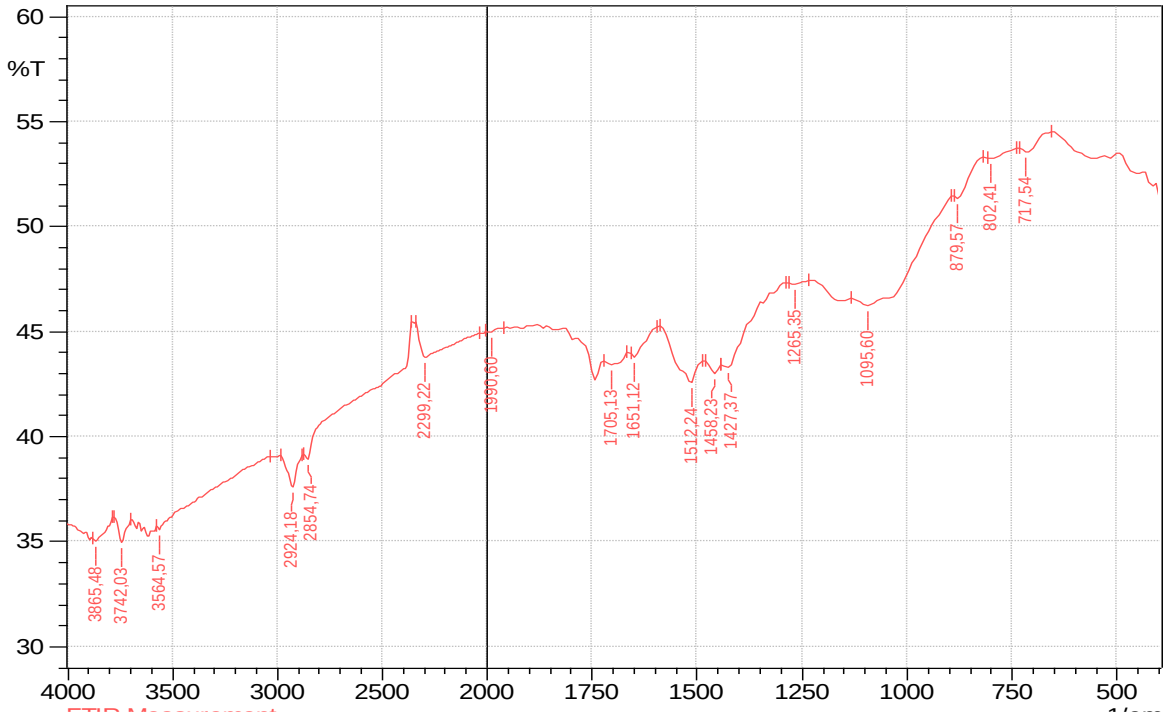



**Figure III.3**. Spectre infrarouge de la boue (LORLAC ARIB).

**Tableau III.3**. Groupements fonctionnels de l'IR appliquée sur la boue de LORLAC ARIB.

| **Liaison** | **Nombre d'onde ($cm^{-1}$)** |
|---|---|
| **O-H (Alcool libre)** | **3745- 3600** |
| **C-H (Aldéhyde)** | **2810-3000** |
| **C=C (Aromatique)** | **2300- 2600** |
| **C-N (Amine aliphatique)** | **1050-1450** |
| **N-H (Ions ammoniums)** | **700-900** |
| **C-S** | **690-740** |

### III.1.3. Microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX)

D'après la figure (III.4), on a trouvé que la boue 3 est constituée de carbone(C), soufre(S), aluminium(Al), sodium(Na), fer(Fe), phosphore(P), magnésium(Mg). Ces substances minérales peuvent également exister sous forme d'oxydes comme par exemple la silice $SiO_2$.

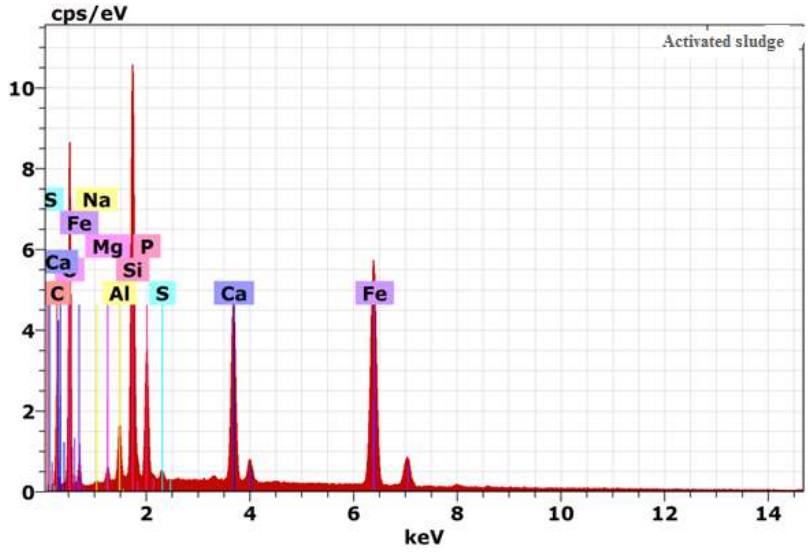
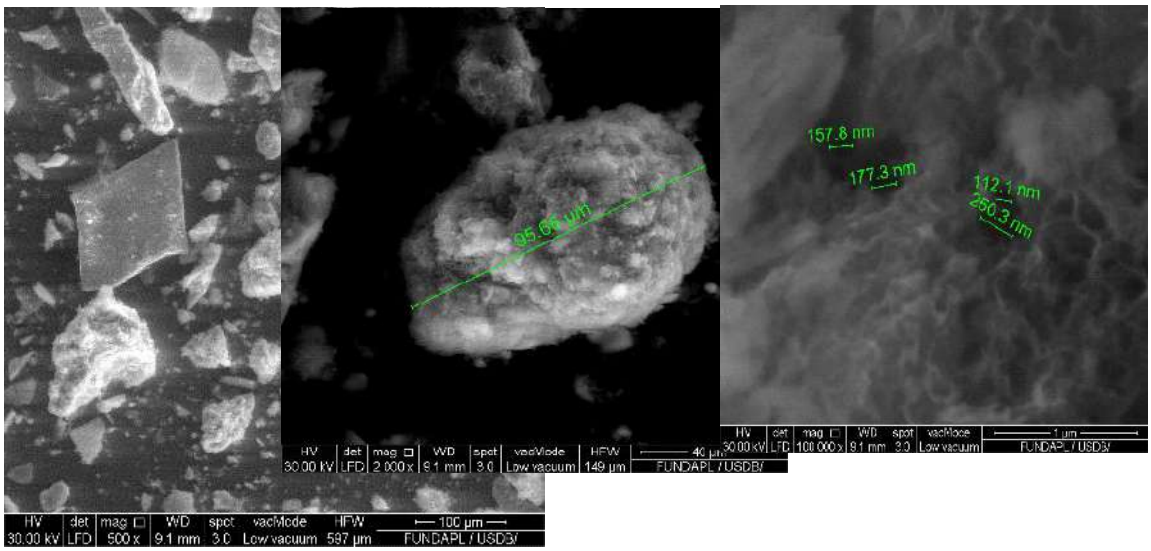



**Figure III.4**. Diagramme de microanalyse par énergie dispersive de rayons X de la boue 3.

### III.1.4. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations au MEB ont été effectuées sur un appareil JEOL JMS 6100. Les figures (III.5. a, b et c) représentent des images au microscope électronique à balayage (MEB) de la boue 3 de LORLAC, avec un grossissement de 100.40 et 1 µm. Les trois figures montrent la structure poreuse de la boue 3. La figure (III.5.a) montre la présence des graines de taille différente irrégulière, rugueuse et hétérogène. La figure (III.5.b) montre une structure riche en pore alors que la figure (III.5.a) assure la nature nano poreuse de cette boue de l'ordre de 112 à 250 nm.

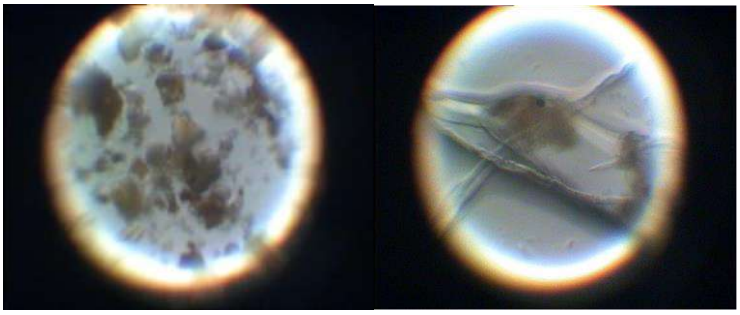



**X500(a)** **x2000(b)** **x100.000(c)**

**Figure III.5.** La boue3 observé par microscope électronique à balayage.

### III.1.5. Analyse au microscope optique (MO)

La figure III.6 (a) montre que les particules dispersées d'une taille hétérogène de la boue granulaire boue 1. Cependant sur la figure (b), l'aspect filamenteux de la boue 2 est évidement observé.



**(a)** **(b)**

**Figure III.6.** Microscope optique (MO) pour (a) la boue 1 et (b) la boue 2.

### III.1.6. Caractérisation physique et chimique de support utilisé

Les résultats de la caractérisation physicochimique de la boue 3 utilisé sont récapitulés dans le tableau (III.4).

**Tableau III.4.** Caractéristiques physico-chimiques de boue 3.

| Les paramètres de la biomasse | Les résultats |
|---|---|
| Le diamètre de la particule | 220µm |
| Surface spécifique par unité de masse | 0. 285$m^2$/g |
| Humidité H% | 1.5% |
| Masse volumique apparente | 0.956 g/ml |
| Masse volumique réelle | 1.47g/ml |
| Conductivité électrique | 0.026µs /cm |
| pH | 8.42 |
| $PH_{Zéro}$ | 8 |

## III.2. ADSORPTION BATCH

Les essais d'adsorption ont été menés en réacteur batch en agitant les solutions organiques en présence de chacun des adsorbants, à savoir la boue de SAIDAL, la boue d'OUED LAHRACHE et la boue de LORLAC ARIB.

Nous avons étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du polluant, et la température. Les isothermes d'adsorption ont étés étudiées pour avoir des informations précises sur l'efficacité d'adsorption. La concentration résiduelle de chacun des polluants a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre UV/visible.

### III.2.1. Adsorption de l'éosine et bleu méthylène

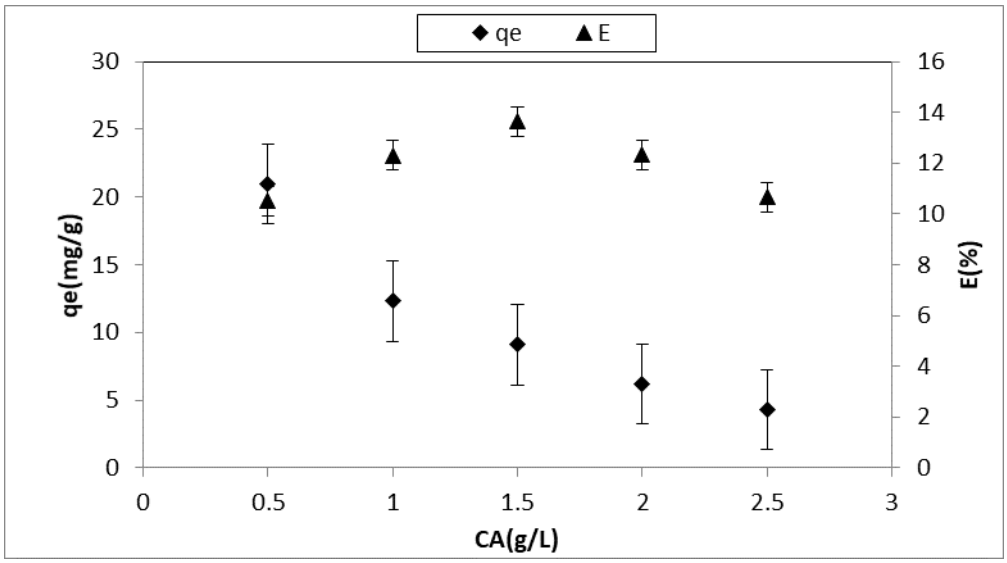
#### III.2.1.1. Adsorption de l'éosine

##### III.2.1.1.1. Etude paramétrique de l'adsorption de l'éosine sur les trois boues

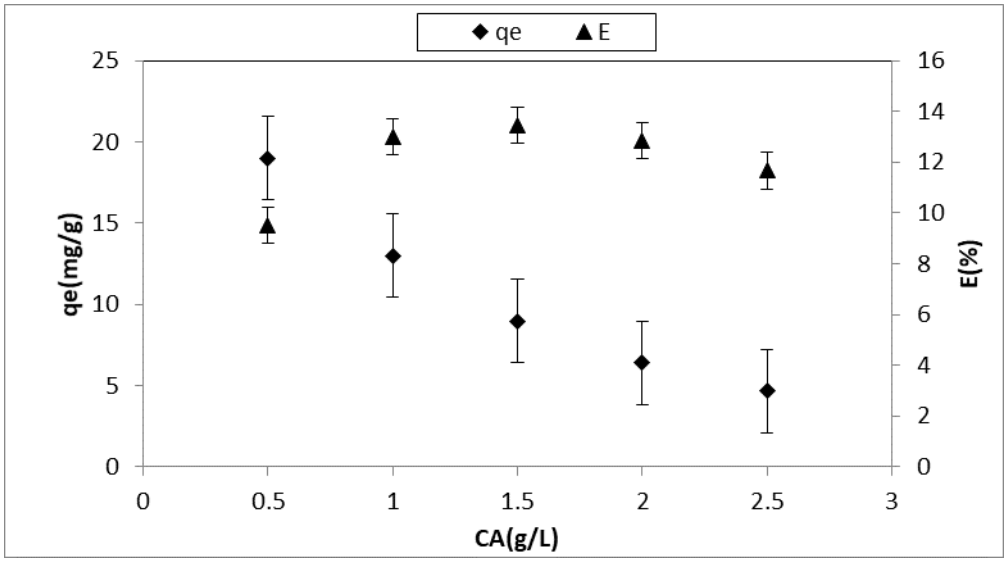
**A. Effet de la concentration initiale de la boue**

Pour déterminer l'impact de la concentration initiale de la boue notée CA sur l'adsorption de l'éosine, nous avons suivi la variation de la quantité adsorbée de colorant pour différentes concentrations en boue allant de 0.5 g/L jusqu'à 3g/L .

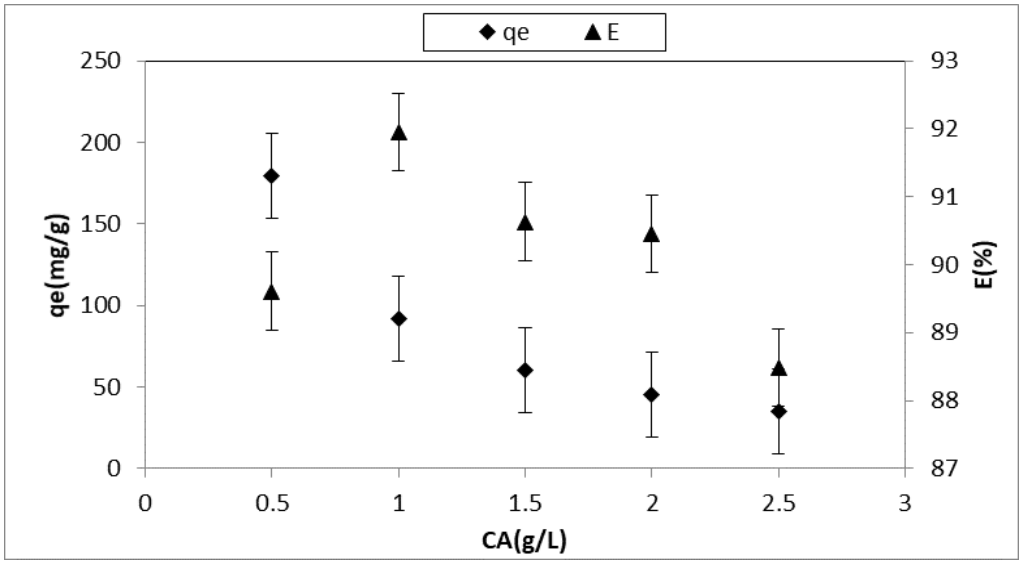
Les résultats obtenus pour les trois boues sont schématisés sur les figures (III.7 ; a, b et c). D'après les figures. III.7 (a) et (b) nous pouvons constater que le rendement d'élimination de l'éosine sur la boue 1 et 2 le plus élevé est de 13.63% et 13.44% respectivement pour une concentration CA de 1.5 g/L. Alors que pour la boue 3 le pourcentage d'élimination du colorant est de 91.94% pour une concentration CA de 1 g/L. Ceci peut être expliqué par la disponibilité des sites d'adsorptions jusqu'à une certaine concentration. Ces deux valeurs (1.5 g/L de concentration de boue 1 et 2) et (1 g/L pour la boue 3) représentent les concentrations optimales qui vont être utilisées pour les expériences qui suivent.




(a)




(b)

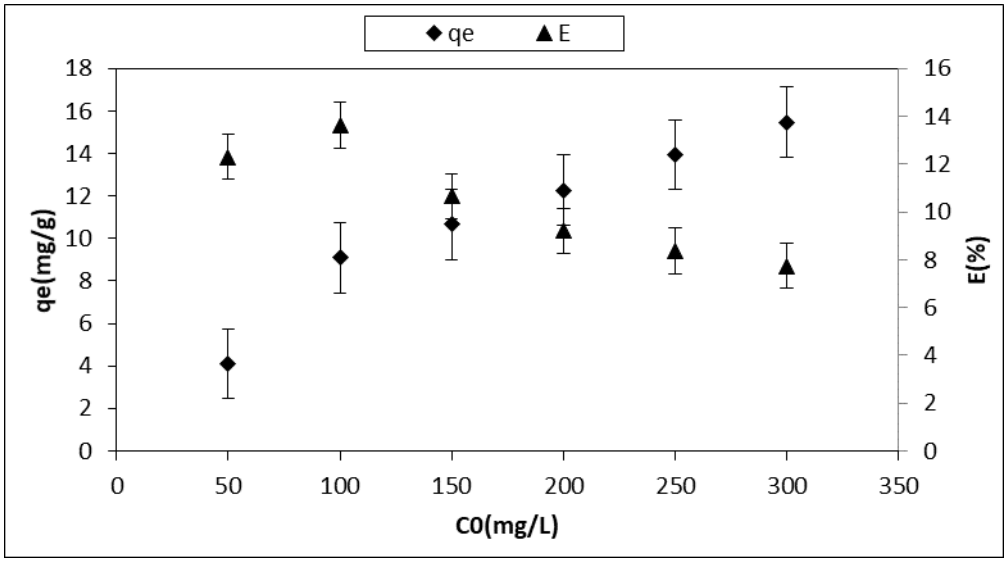



(c)

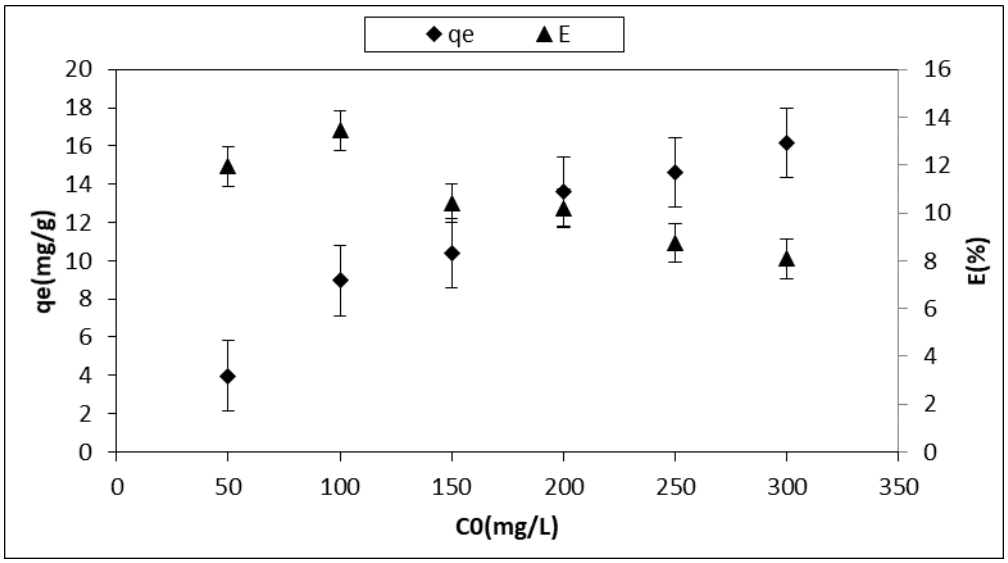
**Figure III.7.** Effet de la concentration des boues sur l'adsorption de l'éosine, (a) boue 1 ; (b) boue 2 et (c) boue 3, [T= 25°C, $C_0$=100mg/L et w=250tr/min)].

**B. Effet de la concentration initiale**

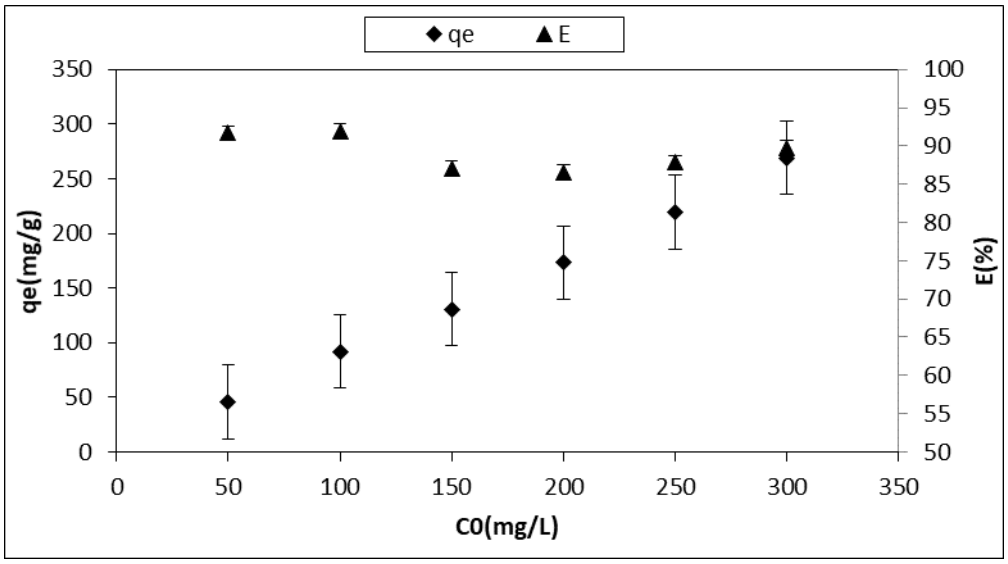
Afin de déterminer l'efficacité d'adsorption des trois boues vis-à-vis de l'éosine, nous allons déterminer l'effet de la concentration initiale en colorant à fin de déterminer la concentration initiale optimale. Les figures (III. 8 ; a, b et C) montre l'influence des concentrations initiales de l'éosine sur les capacités d'adsorption des boues 1, 2, 3.




(a)




(b)




(c)

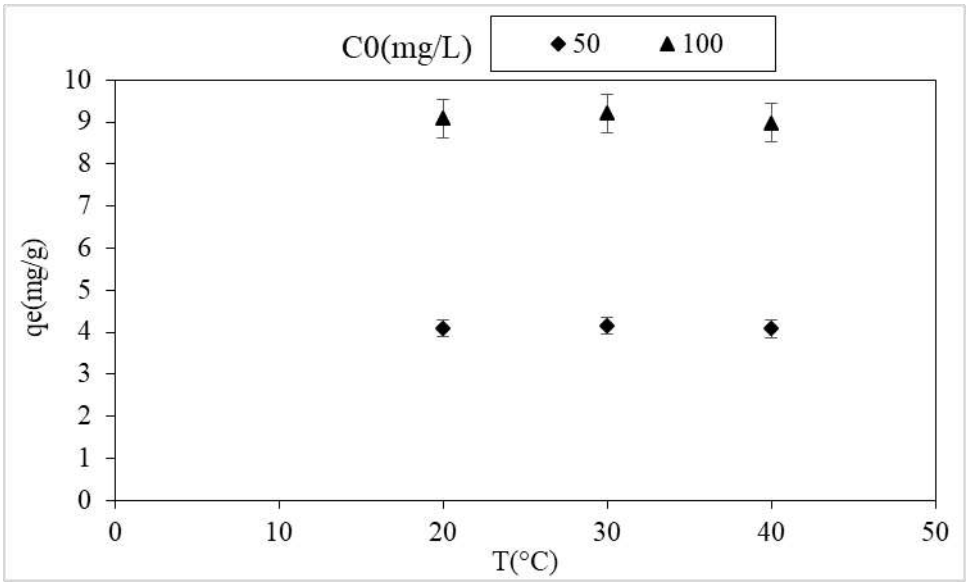
**Figure III.8.** Effet de la concentration initiale de l'éosine sur la capacité d'adsorption : (a) boue 1 ; (b) boue 2 et (c) boue 3, [CA=1g/l, T=25°C, w=250 tr/min].

Les résultats des figures (III.8 ; a, b et c) montrent l'influence de concentration initiale du l'éosine sur la capacité d'adsorption des boues 1, 2 et 3. L'analyse de ces courbes montre que l'augmentation de la concentration de l'éosine conduit à l'accroissement des quantités adsorbées. Cet accroissement est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface de solide. La valeur optimale de la concentration de colorant c'est la valeur ou le pourcentage le plus élevé de rendement. La concentration optimale est $C_0$=100 mg/L, ou le taux d'élimination de l'éosine pour la boue 1, la boue 2 et la boue 3 égale à 13.63%, 13.44% et 91.94% respectivement.

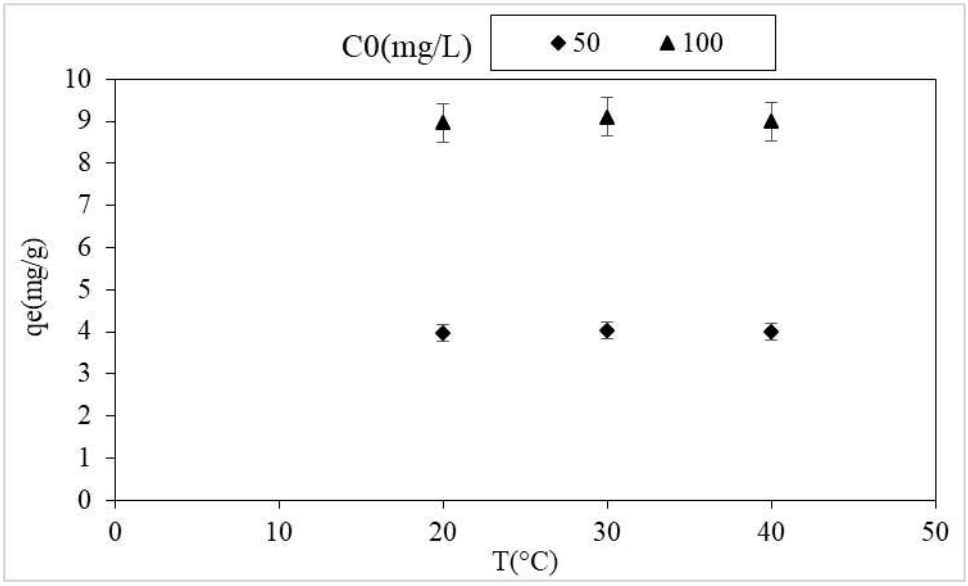
### C. L'effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption l'éosine sur les trois boues, nous avons effectué une série d'expériences à différentes températures : 20, 30 et 40 °C. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (III.9).

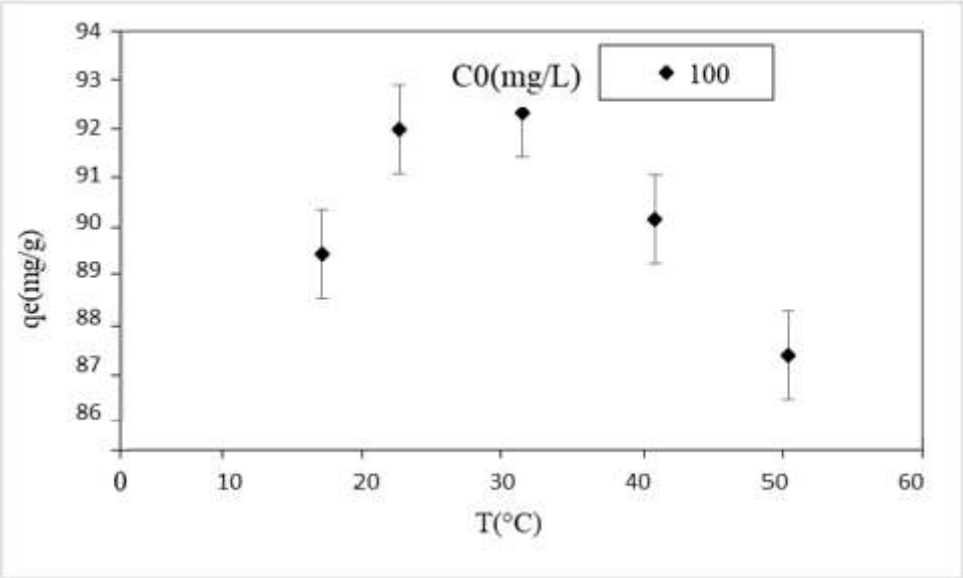
D'après les figures (III.9 ; a, b et c) Pour les trois systèmes étudiés (boues 1, 2 et 3 / éosine) l'augmentation de la température de 20 à 40°C entraine une légère augmentation de la capacité d'adsorption. Après cette température on remarque une diminution de la capacité adsorbé. De ce fait, l'adsorption peut être supposée de type physique. Par conséquence, il est préférable d'utiliser la température ambiante pour l'étude de ce système.


C0(mg/L)
50
100
qe(mg/g)
T(°C)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
0
10
20
30
40
50

(a)


C0(mg/L)
50
100
qe(mg/g)
T(°C)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
0
10
20
30
40
50

(b)



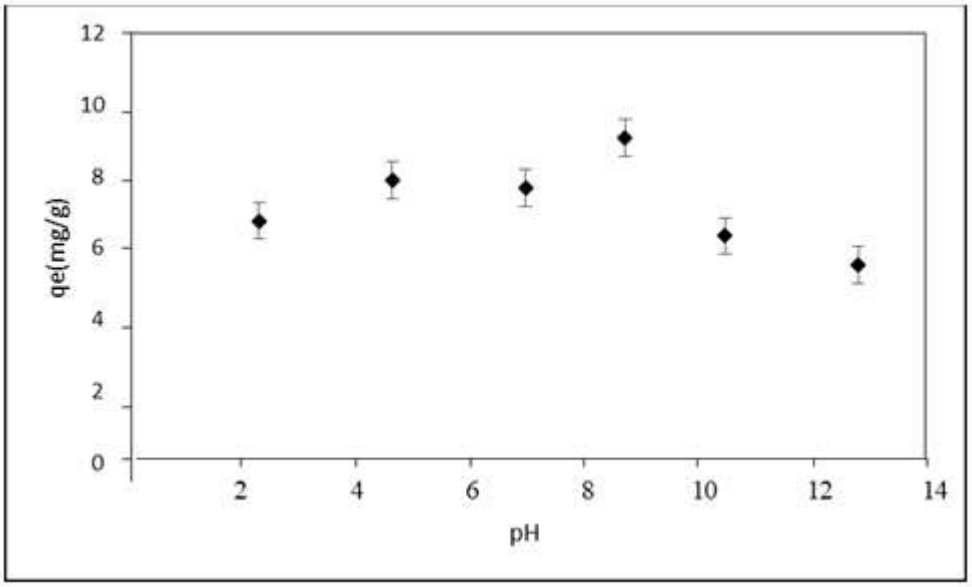

(c )

**Figure III.9.** Effet de la température sur le système éosine/boues :
(a) boue 1 ; (b) boue 2 et (c) boue 3, (w=250 tr/min)

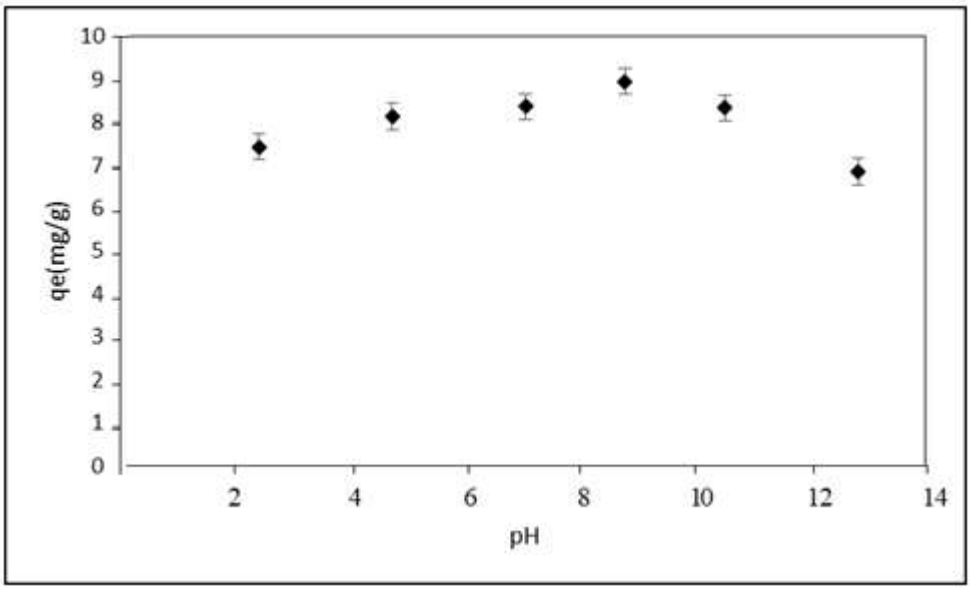
### D. L'effet de pH

Le pH est un facteur important dans l'étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de colorant éosine en variant le pH de 2 à 12 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la figure III.10.

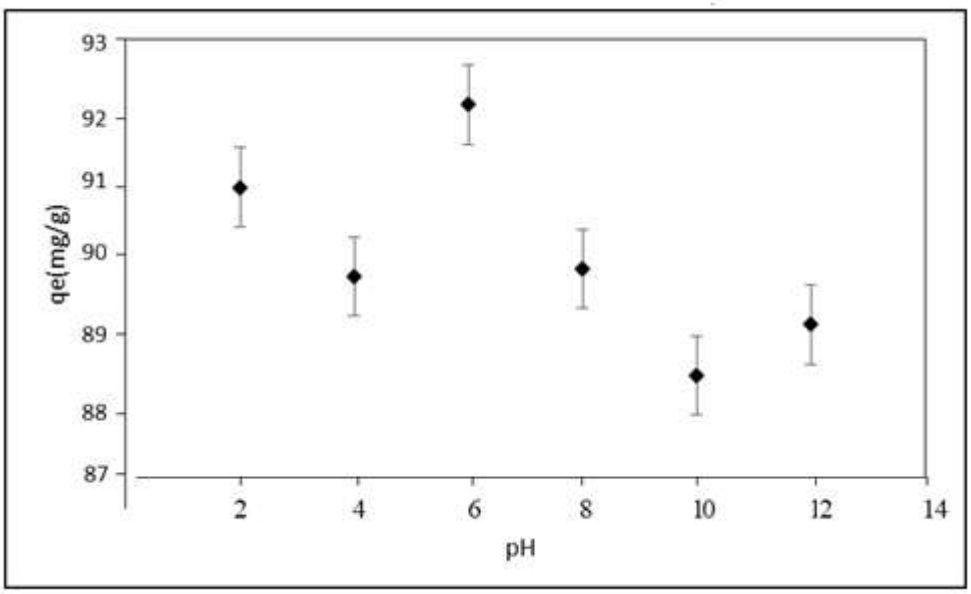
Nous observant une diminution significative de la quantité adsorbée dans la gamme de pH étudié pour les trois systèmes étudiés (figure III.10 ; a, b et c). A la lumière de ces résultats, tous les essais de décoloration sur les boues à pH naturel de la solution colorée (entre 6 et 7) pour le colorant étudié.




(a)




(b)




( c)

**Figure III.10.** Effet du pH pour le système éosine/ boues
(a) boue 1 ; (b) boue 2 et (c) boue 3, [C0=100 mg/L, T=30C° et w=250 tr/min].

### III.2.1.1.2. Etude de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du mélange de l'éosine sur les trois boues, les expériences sont réalisée selon un protocole expérimental bien détaillé dans le chapitre précédent et dans des conditions opératoires bien défini. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.11 et 12.

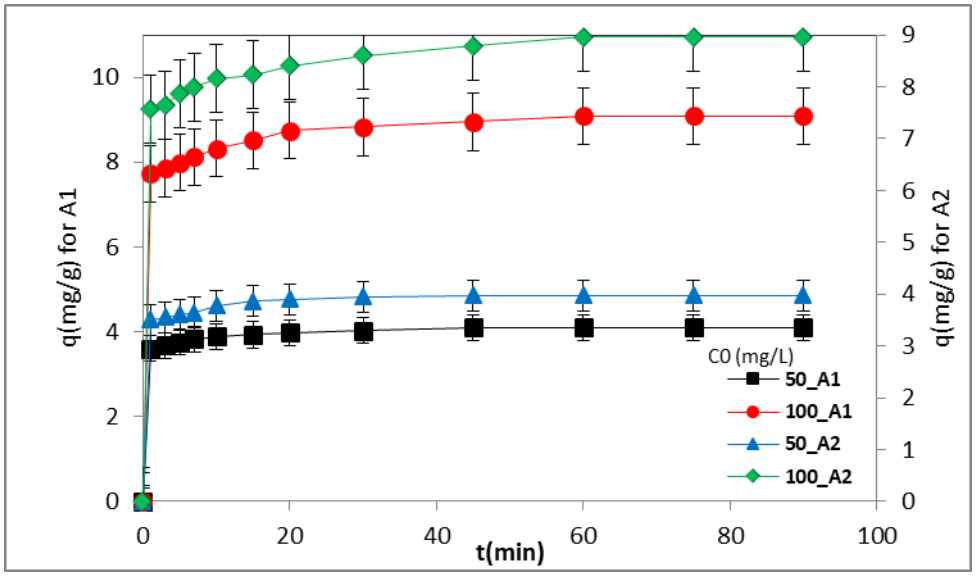



**Figure III.11.** Cinétique d'adsorption de l'éosine sur la boue 1 et la boue 2 à différentes concentrations [$C_A$=1.5g/L, T=25°C, w=250 tr/min].

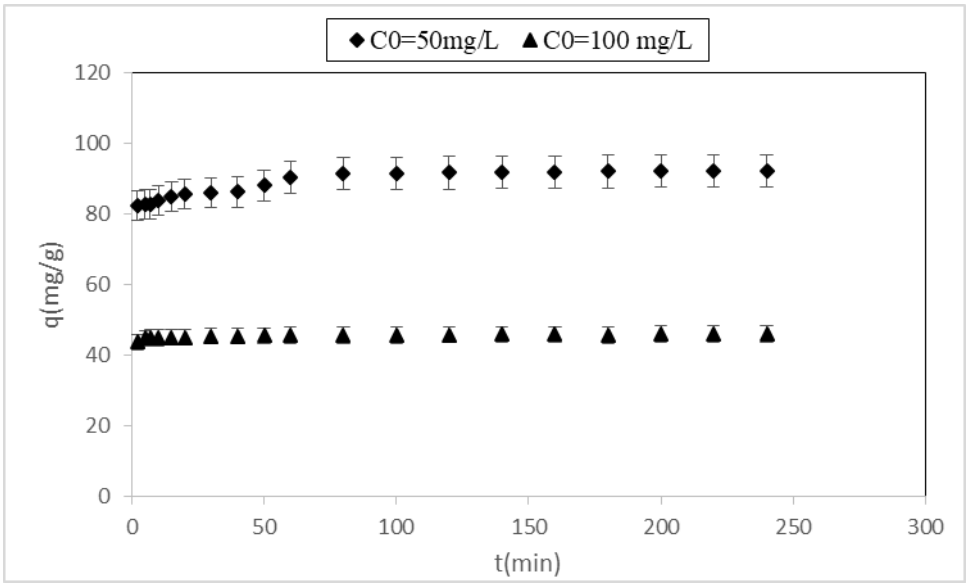



**Figure III.12.** Cinétique d'adsorption de l'éosine sur la boue 3 à différentes concentrations[T=25°C, pH=7, w=250tr/min, $C_A$=1g/l].

Il a été constaté que la quantité de l'éosine adsorbée augmentait initialement avec le temps, puis il a atteint la saturation au moment d'équilibre. Une grande quantité de colorant a été adsorbé pendant les premières minutes de contact.

- Un équilibre a été établi après 30 min pour les deux boues 1 et 2, pour la boue 3 le temps d'équilibre est 100 min.
- La quantité adsorbée de ce colorant sur la boue 3 est de 45.83 à 91.94 mg/g, et le taux d'élimination atteint 91% par contre la quantité adsorbée est de 4.1 à 9.09 mg/g pour la boue 2 et de 3.98 à 8.96 mg/g pour la boue 1.

On conclut que la meilleure adsorption de l'éosine est effectuée sur la boue 3 ou la quantité adsorbée à l'équilibre est 91.94 mg / g après 100min.

**III.2.1.1.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption**

Deux équations cinétiques simplifiées largement appliqués sont utilisées comme modèle de connaissance du processus ou de phénomène d'adsorption des deux systèmes : les équations de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre. La modélisation de la cinétique du l'éosine par ces deux modèles est présentée sur le tableau III.5. On choisit toujours la boue qui nous tient du meilleur rendement d'adsorption.

Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible, La quantité adsorbée à l'équilibre (Qe) et la

constante du pseudo-second ordre( $k_2$) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de (t/Qt ) en fonction de t. Les résultats obtenus sont représentés sur les tableaux suivant.

**Tableau III.5.** Paramètres des modèles cinétiques pour le système éosine/boues 1, 2 et 3.

| **Eosine/Bioadsorbant (boue 1, boue 2 et boue 3)** | | **Pseudo premier ordre** | | | **Pseudo seconde ordre** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Eosine/A1** $C_0$( mg/ l) | $q_{exp}$ (mg/ g) | $q_{e,cal}$(mg/ g) | $k_1$ ($min^{-1}$) | $R^2$ | $q_{e,cal}$ (mg/ g) | $k_2$(g/mg.min) | $R^2$ |
| 50 | 4.10 | 4.31 | 0.0239 | 0.572 | 4.12 | 0.46 | 0.999 |
| 100 | 9.10 | 9.60 | 0.0314 | 0.479 | 9.18 | 0.13 | 0.999 |
| **Eosine/A2** $C_0$ (mg/ l) | $q_{exp}$ (mg/ g) | $q_{e,cal}$(mg/ g) | $k_1$ ($min^{-1}$) | $R^2$ | $q_{e,cal}$ (mg/ g) | $k_2$(g/mg.min) | $R^2$ |
| 50 | 3.98 | 4.26 | 0.022 | 0.555 | 4.00 | 0.52 | 0.999 |
| 100 | 8.96 | 9.72 | 0.033 | 0.483 | 9.04 | 0.11 | 0.999 |
| **Eosine /A3** $C_0$ ( mg/ l) | $q_{exp}$ (mg/ g) | $q_{e,cal}$(mg/ g) | $k_1$ ($min^{-1}$) | $R^2$ | $q_{e,cal}$ (mg/ g) | $k_2$(g/mg.min) | $R^2$ |
| 50 | 45.83 | 0.155 | -0.000 | 0.028 | 47.61 | 0.021 | 1 |
| 100 | 91.94 | 6.441 | -0.004 | 0.607 | 100 | 0.010 | 0.999 |

D'après le tableau (III.5), A partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes éosine/boue étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination $R^2$ qui sont très proches de l'unité.

### III.2.1.1.4. Comparaison entre les trois boues sur l'adsorption de l'éosine

Les résultats obtenus lors de l'étude de système éosine sur les trois boues sont résumées sous le tableau suivant :

**Tableau III.6.** Comparaison entre les résultats des paramètres d'adsorption sur les trois boues.

| paramètres | La boue 1 qe (8.96mg/g) | La boue 2 (9.09mg/g) | La boue 3 (91.94mg/g) |
|---|---|---|---|
| **T° (10-50 C°)** | 30 | 30 | 20 |
| **pH (2-12)** | 7.5 | 7.5 | 6 |
| **C0 (50-100ml/l)** | 100 | 100 | 100 |
| **CA (g/l)** | 1.5 | 1.5 | 1 |

On constate que la boue 3 ayant une meilleure capacité d'adsorption qui atteint jusqu'à 91.94 mg/g, par rapport à la boue 1 et la boue 2.

### III.2.1.1.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximale et dans l'identification du type d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la température à différentes concentrations. Les résultats sont représentés sur les figures (III.13) et (III.14).

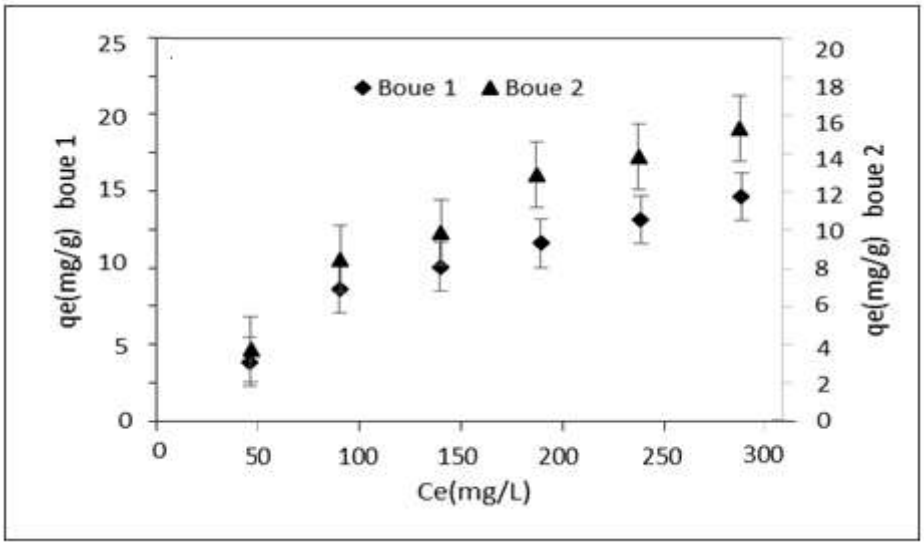



**Figure III.13.** Isotherme d'adsorption du système éosine/ (boue 1 et boue 2) [t=30min, pH=7.5].

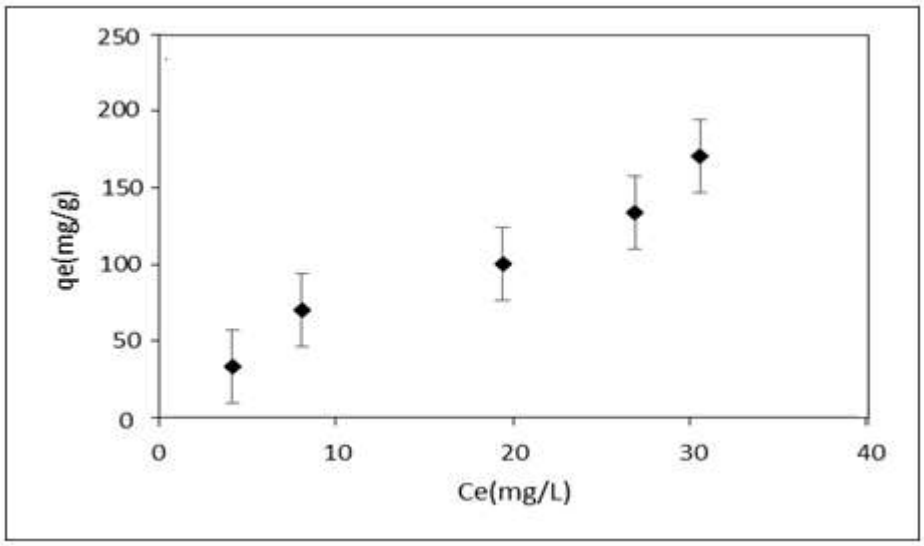



**Figure III.14.** Isotherme d'adsorption du système éosine/ boue3 [t=100 min, T=20 °C].

De façon globale, ces figures montrent que les isothermes d'adsorption des systèmes éosine /boue s'approchent de la classe **S** selon la classification de Giles [2]. De plus, les résultats obtenus montrent clairement que la boue 3 adsorbe mieux l'éosine.

La modélisation de ces isothermes fournisse des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption telles les propriétés de surface solide et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres, les plus couramment employés sont utilisés dans cette étude ; à savoir : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Le meilleur modèle applicable sera choisi sur la base du coefficient $R^2$ et par la suite la valeur de la quantité maximale adsorbée sera déduite

Le Tableau III.7, nous donnons les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir et celui de Freundlich obtenues en utilisant les régressions linéaires pour différentes températures. Ces paramètres sont les constantes d'adsorption, les quantités maximales adsorbées ($q_m$) et les coefficients de corrélation (voir l'annexe).

**Tableau III.7.** Paramètres des isothermes d'adsorption pour le système éosine / (boue1, boue 2 et boue 3).

| Boue | Modèle de Langmuir | | | Modèle de Freundlich | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $q_m$ mg/g | K l/mg | $R^2$ | $k_f$ (mg/g (l/mg)$^{1/n}$) | $1/n_f$ | $R^2$ |
| **Boue 1** | 9.174 | 0.184 | 0.999 | 10.23 | 0.047 | 0.998 |
| **Boue 2** | 7.806 | 1.212 | 0.996 | 11.97 | 0.126 | 0.995 |
| **Boue 3** | 169 .45 | 4.2 | 0.932 | 39.34 | 0.3802 | 0.941 |

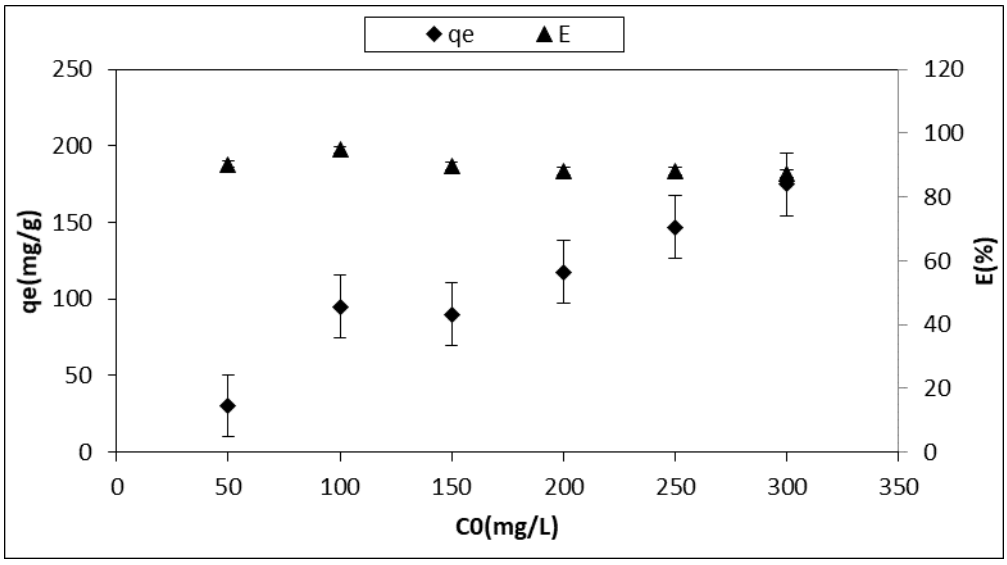
D'après les résultats présentés sur le tableau III.7, il est évident que le mécanisme d'adsorption de l'éosine sur les trois boues est bien représenté par l'isotherme de Langmuir et Freundlich qui montre le coefficient de corrélation le plus élevé et très proche de un, la quantité adsorbée augmente légèrement avec l'augmentation de la température.

### III.2.1.2. Adsorption de bleu méthylène

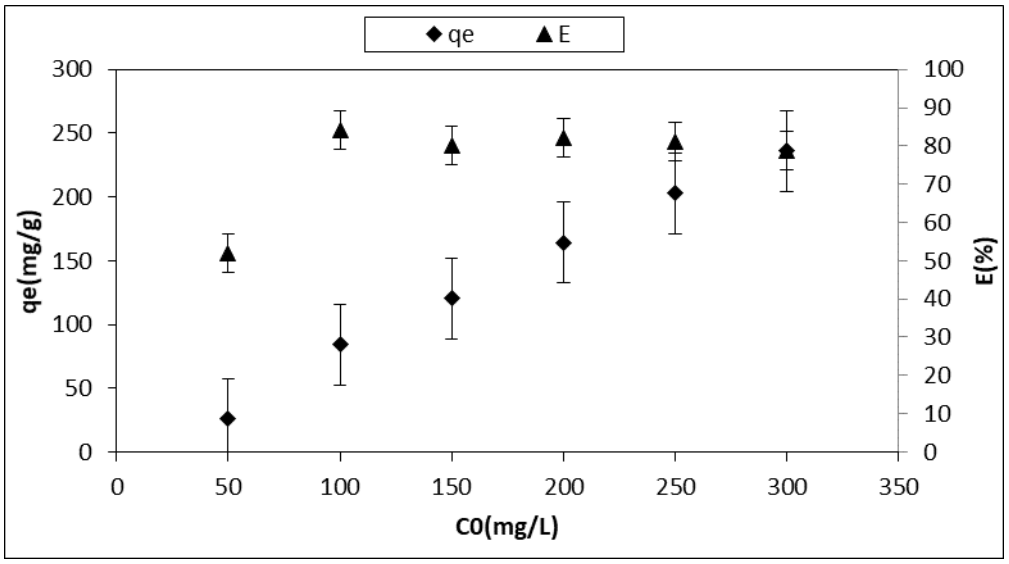
#### III.2.1.2.1. Etude paramétrique de bleu méthylène

**A. Effet de la concentration initiale de bleu méthylène**

Il est connu que la concentration du polluant est un paramètre très influant sur l'adsorption, elle peut limiter l'efficacité du procédé de décontamination. Les résultats des essais d'adsorption de colorant bleu méthylène pour des concentrations initiales de 50 jusqu'à 300 mg/L sur les différents supports sont présentées sur les figures (III. 15 et III.16).




(a)




(b)

**Figure III.15.** Effet de la concentration initiale de bleu méthylène sur :(a) boue 1, (b) boue 2, [T=20°C, pH=7.5, $C_A$=1g/L et w=250 tr/min].

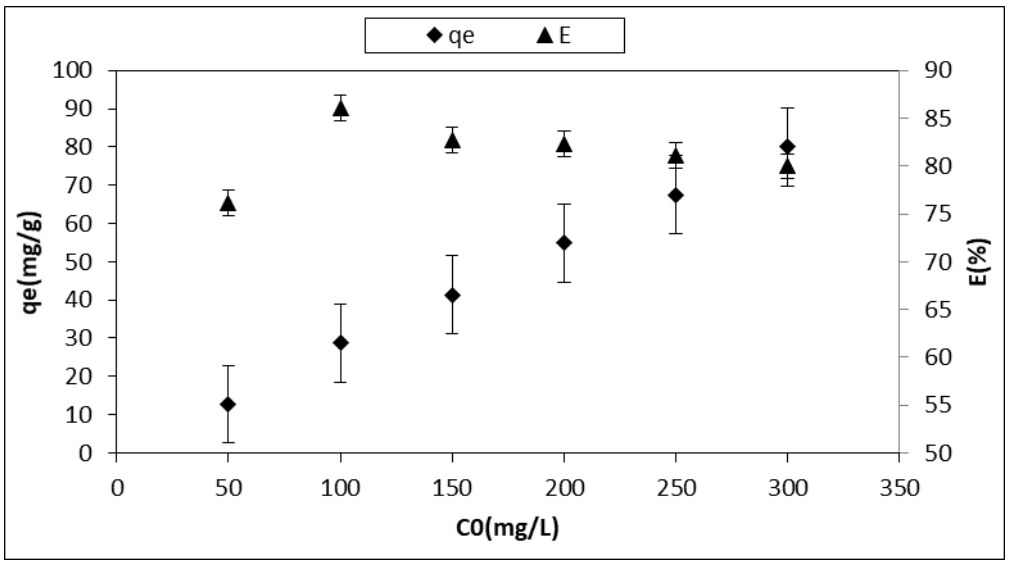



**Figure III.16.** Effet de la concentration initiale de bleu de méthylène sur la boue 3[T=20°C, pH=7.5, CA=3g/L et w=250 tr/min].

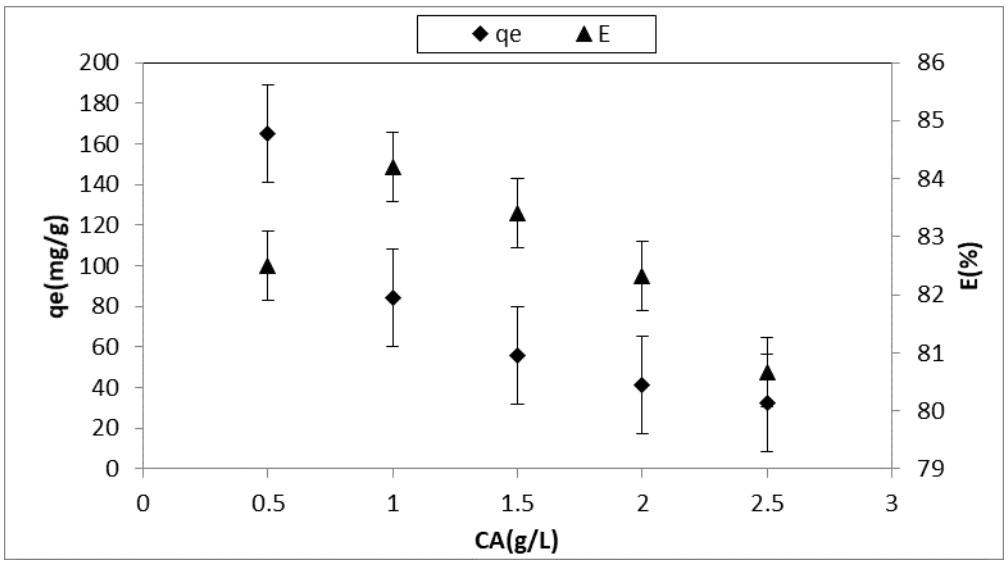
Les figures montrent que la capacité d'adsorption des trois boues (1, 2 et 3) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Cependant, la meilleure valeur de taux d'élimination 96% est obtenue pour une valeur de concentration initiale égale à 50 mg/L du BM sur la boue 3 (60 mg/g). Loin de cette valeur optimale la quantité adsorbée est plus faible, pour une concentration initiale de 500mg/l : le taux d'élimination égale à 95% pour la boue 1 (50 mg/g) et avec concentration initiale de 70mg/l : le taux d'élimination égale à 96% pour la boue2 (35 mg/g).

### B. Effet de la concentration initiale des boues

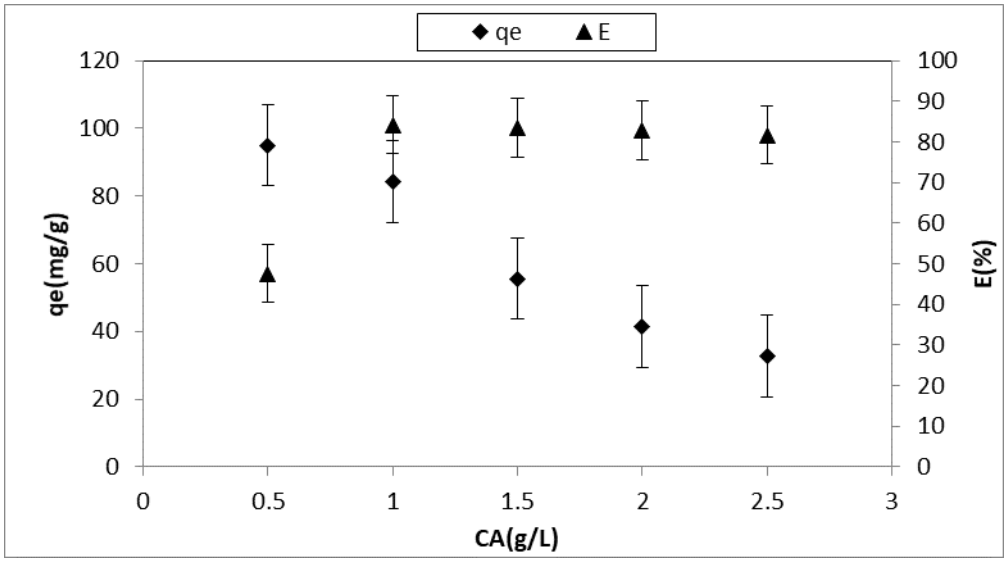
L'effet de la concentration initiale des trois boues sur l'adsorption de BM a été étudié.

Les concentrations des trois boues utilisées sont de 0.5g/L jusqu'à 3g/L. les quantités adsorbés obtenue pour chaque système (BM/boue) sont schématisés sur la figure (III.17).

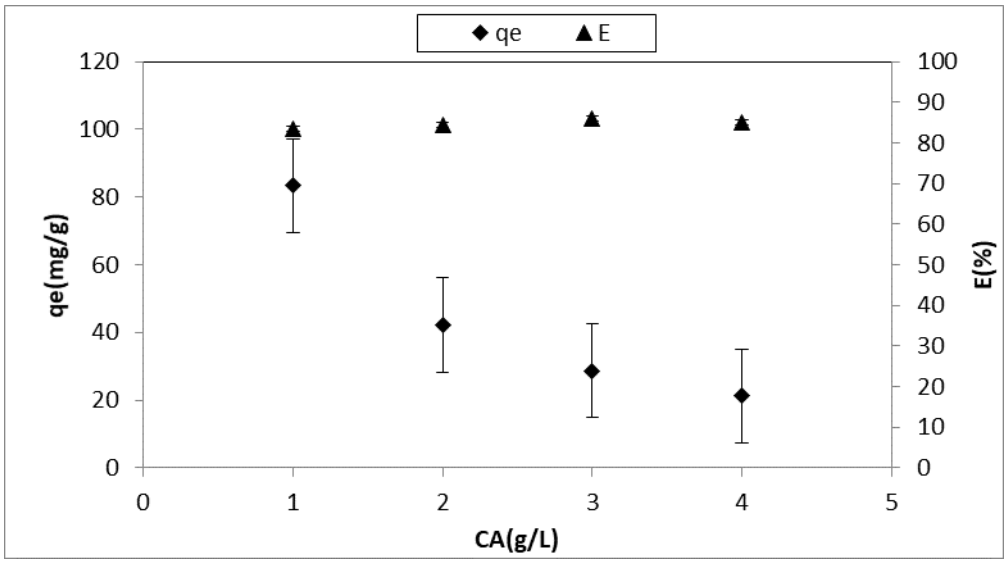
Pour les deux boues 1 et 2, l'augmentation de la concentration en adsorbant favorise une diminution de la quantité adsorbée où la valeur de 1g/L donne le meilleur taux d'élimination, pour la boue 3 le taux d'élimination arrive à 96% avec une masse en BM égale à 3g/L. Il est dû probablement à l'accessibilité des sites d'adsorption et la surface mise en contact [3].




(a)




(b)

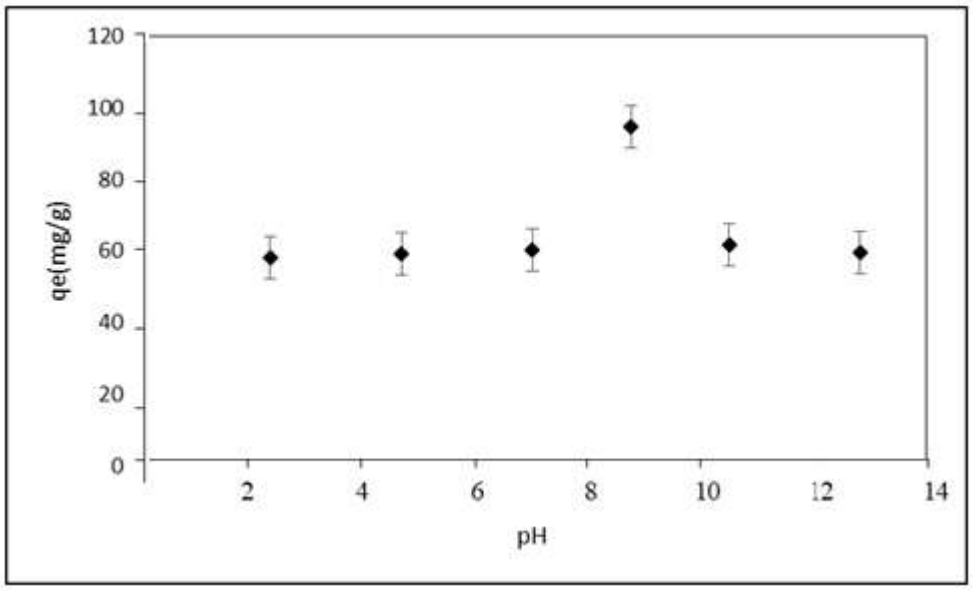



(c)

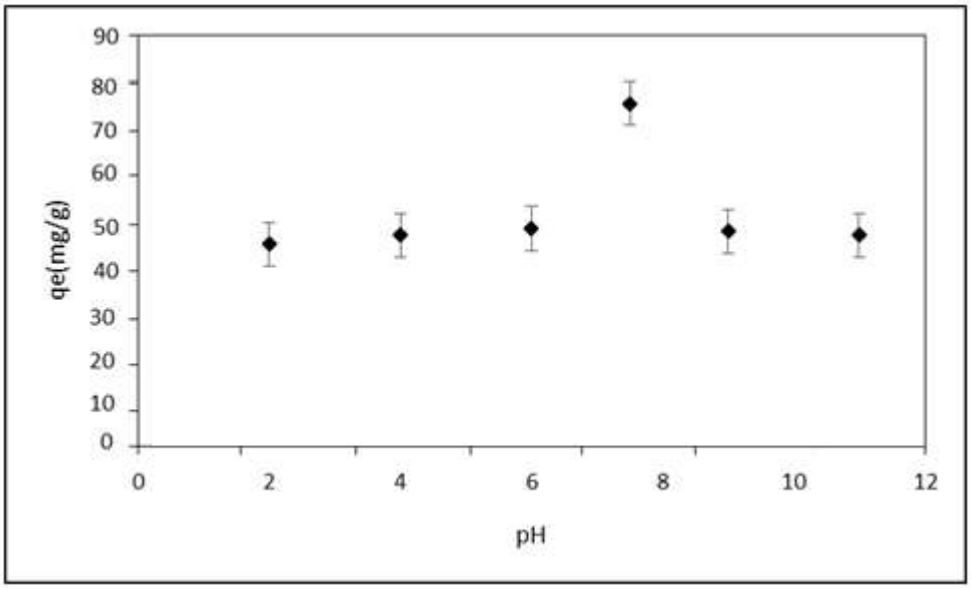
**Figure III.17.** Effet des concentrations initiales des supports :(a) boue 1, (b) boue 2 et (c) boue 3 [T=20°C, pH=7.5, $C_0$=100 mg/L et w=250 tr/min].

### C. Effet de pH

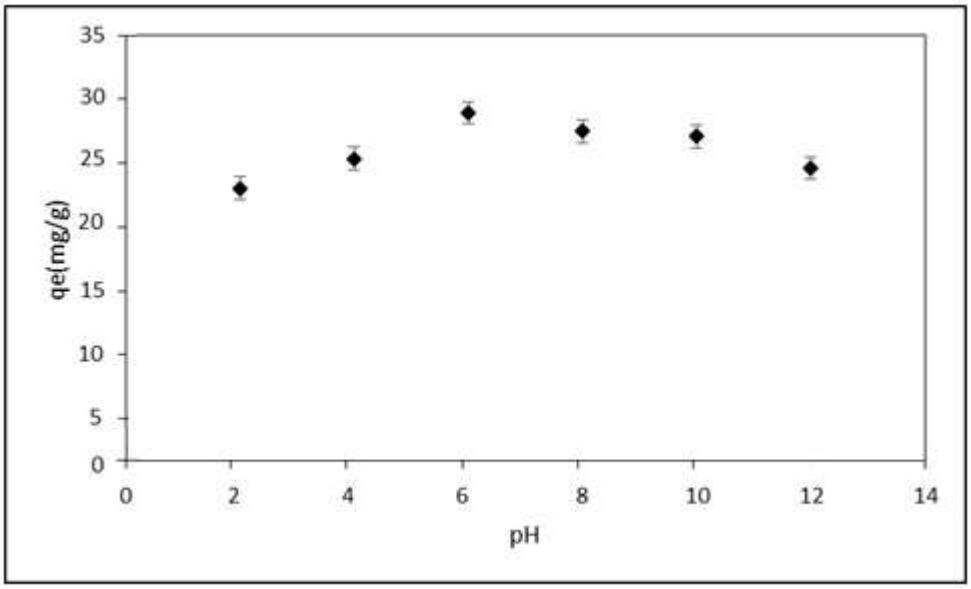
L'adsorption du bleu de méthylène par les boues utilisées (1, 2 et 3) a été étudiée pour différents pH, dans des conditions expérimentales bien définit pour chaque. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure III.18.




(a)




(b)



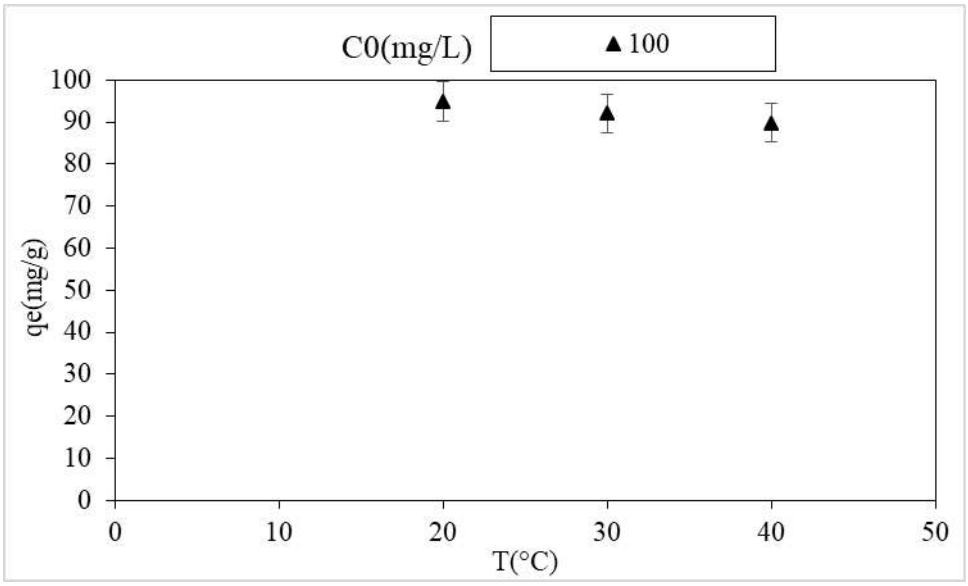

(c )

**Figure III.18.** La quantité du bleu de méthylène adsorbée pour les trois systèmes à différents pH : (a) boue 1, (b) boue 2 et (c) boue 3, [T=20°C, $C_0$ =100 mg/L et w=250 tr/min].

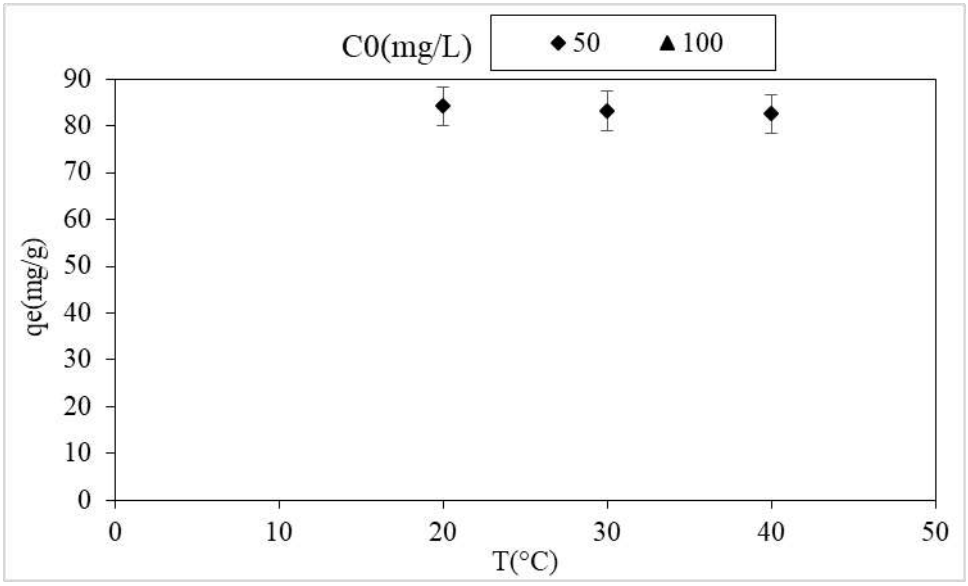
L'augmentation du pH augmente légèrement la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. En effet les capacités d'adsorption à l'équilibre sont respectivement 48 mg/g (boue 1), 45 mg/g (boue 2) et 20mg/g (boue 3) avec un pH égal à 7.5. L'explication réside dans la nature de charge de surface de l'adsorbant et son interaction avec l'adsorbat.

### D. Effet de la température

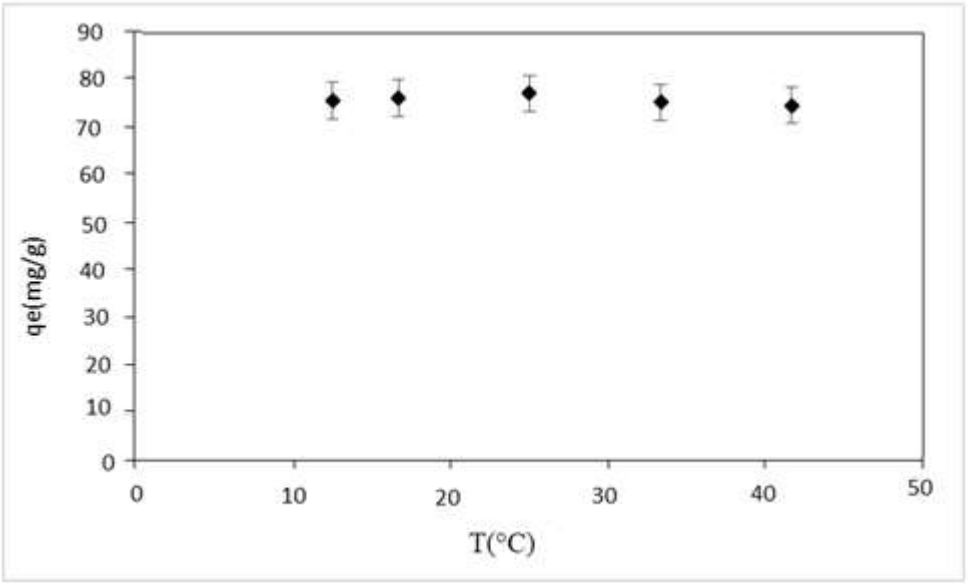
Pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption du BM sur les trois boues, nous avons effectué une série d'expériences à différentes températures. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (III.19).




(a)




(b)



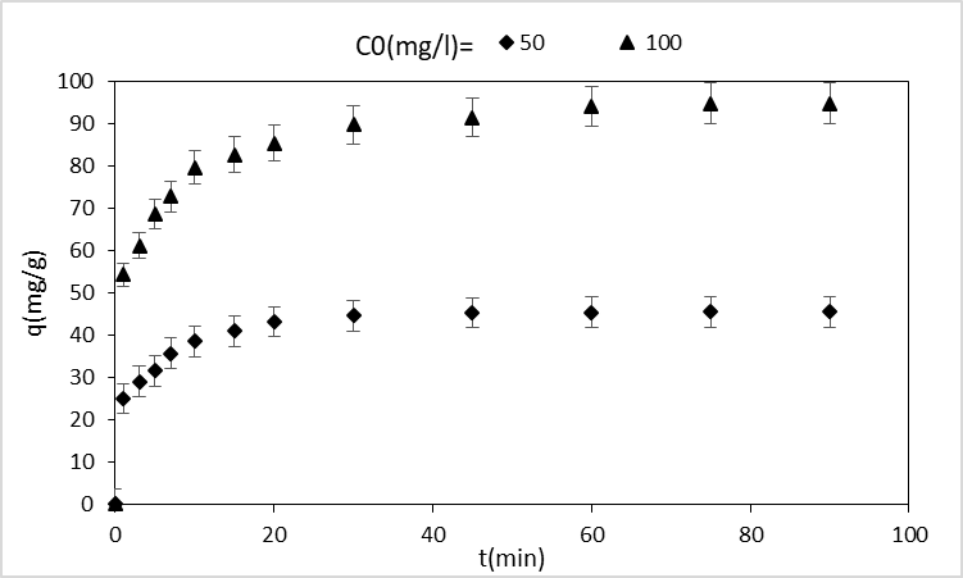

(c )

**Figure III.19.** Effet de la température sur le système BM/boues,
(a) boue 1 (CA=1g/L) ; (b) boue 2 (CA=1g/L) et (c) boue 3 (CA=3g/L),
[$C_0$=100mg/l et w=250 tr/min].

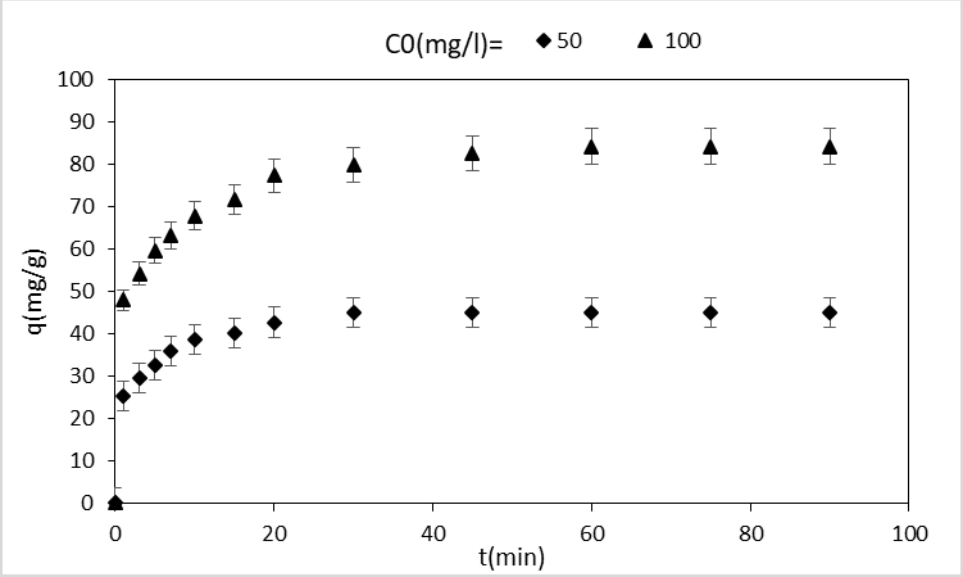
Etant donné que l'augmentation de la température entraine une légère augmentation de la capacité d'adsorption. De ce fait, l'adsorption peut être supposée de type physique. Par conséquence, il est préférable d'utiliser la température ambiante pour l'étude de ce système.
Le tableau III.8 montre les conditions opératoires optimales pour les trois boues.

### III.2.1.2. 2. Etude de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de colorant BM sur les trois matériaux (la boue 1, 2 et 3), les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires. Des échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers .Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.20.




(a)




(b)

**Figure III.20.** Cinétique d'adsorption de BM sur la boue 1 et la boue 2 à différentes concentrations [T=20°C, pH=7.5, CA=1g/L et w=250 tr/min].

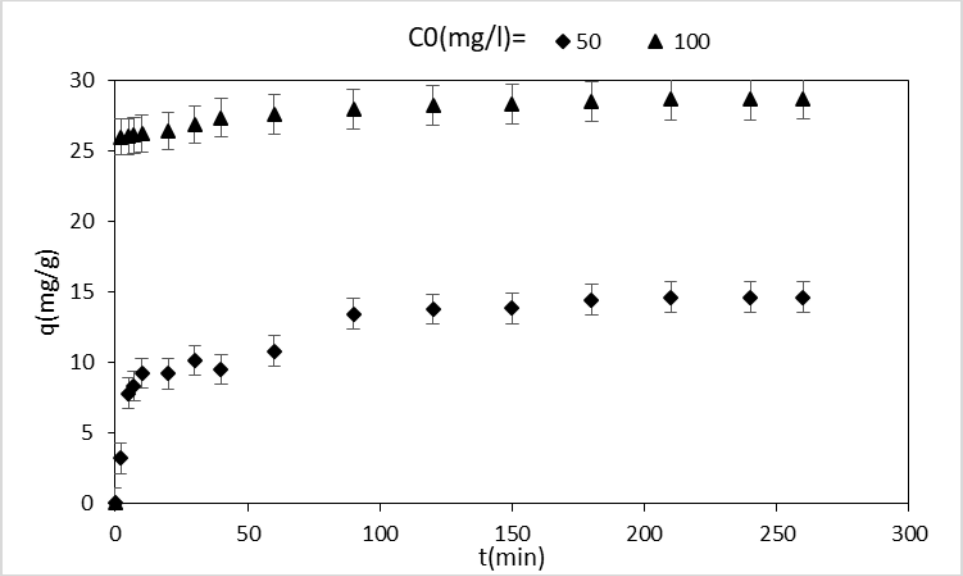



**Figure III.21.** Cinétique d'adsorption de BM sur la boue 3 à différentes concentrations, [T=20°C, pH=7.5, CA=3g/l et w=250 tr/min].

L'étude cinétique de l'élimination de colorant BM par les matériaux adsorbants montre une augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation du temps de contact. En fait, le colorant BM s'adsorbe en premier lieu sur les sites facilement accessibles, une diffusion de celui-ci vers les sites d'adsorption moins accessibles se fait au fur et à mesure de l'agitation jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption [4]. Comme dans le cas de l'étude de l'effet de la masse, nous constatons aussi que l'affinité d'adsorption de boue 3 est plus grande pour le colorant anionique (EO) que pour le colorant cationique (BM). En effet, après 100 minutes de contact le rendement de décoloration de système BM/boue3 atteint 86 %. En revanche, ce rendement ne dépasse pas 45% dans le cas du système BM/boue 1/boue 2.

### III.2.1.2. 3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats obtenus nous ont permis de calculer pour le colorant utilisé les constantes de vitesse ainsi que l'ordre de la réaction d'adsorption sur les trois matériaux.

La modélisation de la cinétique de BM /la boue 3 par ces deux modèles est illustrée sur les figures (III. 22) et (III. 23).

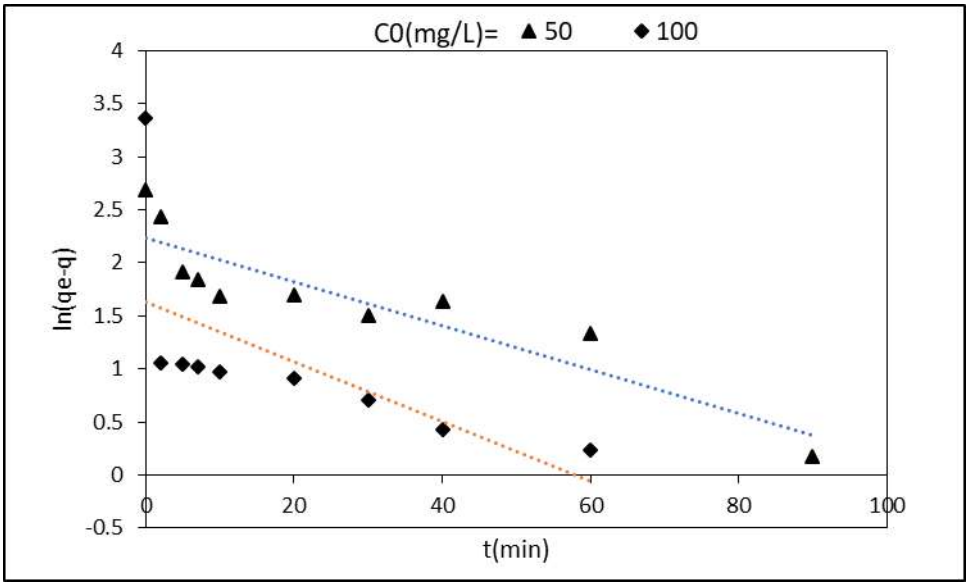



**Figure III.22.** Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour bleu méthylène sur la boue 3, [CA = 3g /L, T = 30 ° C].

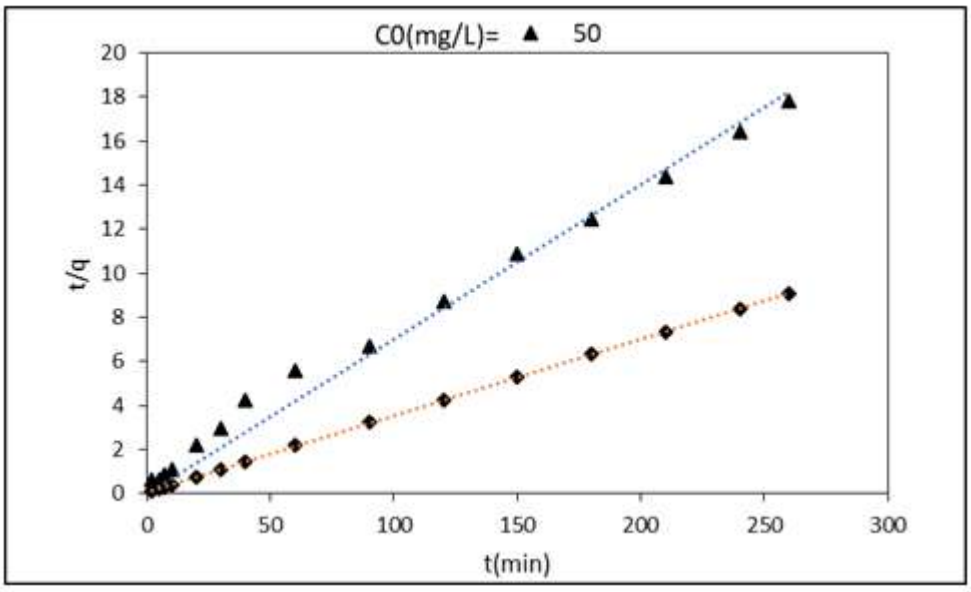



**Figure III.23.** Modèle cinétique du pseudo second ordre pour bleu méthylène sur la boue 3, [CA = 3g /L, T = 30 ° C].

Le tableau suivant représente les différentes constantes de vitesses, ainsi que les quantités adsorbées calculées pour chaque boue.

**Tableau III.8.** Paramètre des modèles cinétiques pour le système bleu méthylène/boues 1, 2 et 3.

| | | **Pseudo premier ordre** | | | | **Pseudo seconde ordre** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Paramètres | $C_0$ (mg/L) | $q_{exp}$ (mg/ g) | $q_{e,cal}$ (mg/ g) | $k_1$ ($min^{-1}$) | $R^2$ | $q_{e,cal}$ (mg/ g) | $k_2$ (g/mg.min) | $R^2$ |
| BM/boue1 | 50 | 45.5 | 22.4238 | 0.0986 | 0.9701 | 46.5766 | 0.0122 | 0.9997 |
| | 100 | 94.8 | 42.7828 | 0.0683 | 0.9291 | 7.5219 | 0.00526 | 0.9994 |
| BM/boue2 | 50 | 45.50 | 9.65 | 0.0628 | 0.9557 | 46.53 | 0.014 | 0.9993 |
| | 100 | 94.82 | 8.15 | 0.102 | 0.9681 | 97.08 | 0.05 | 0.9995 |
| BM/boue3 | 50 | 14.6 | 6.23 | 0.0208 | 0.8226 | 15.24 | 0.0053 | 0.9947 |
| | 100 | 28.6 | 4.45 | 0.0282 | 0.4024 | 28,74 | 0.0221 | 0.999 |

### III.2.1.2.4. Comparaison entre les résultats des paramètres d'adsorption sur les trois boues.

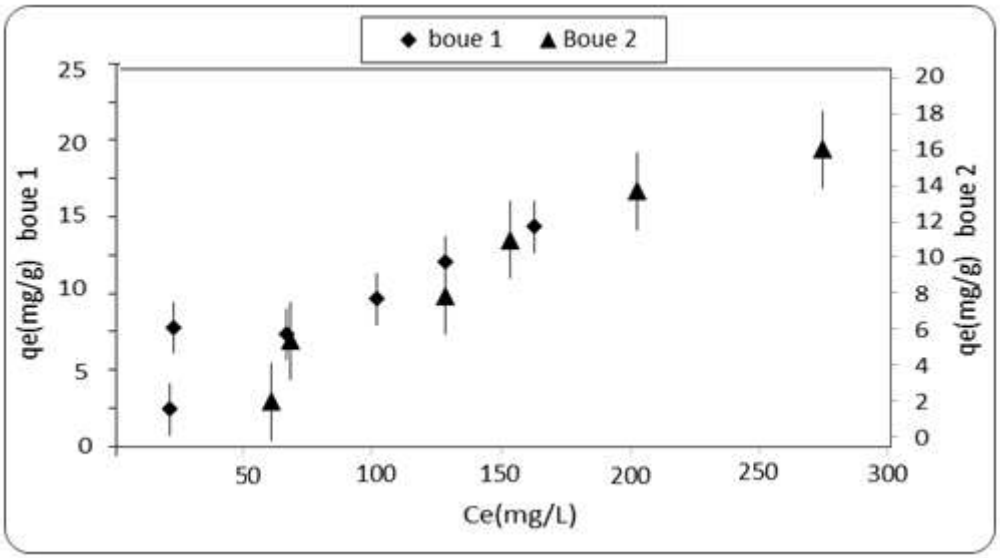
Les résultats obtenus lors de l'étude de système BM sur les trois boues sont résumées sous le tableau suivant :

**Tableau III.9.** Comparaison entre les conditions opératoires optimales.

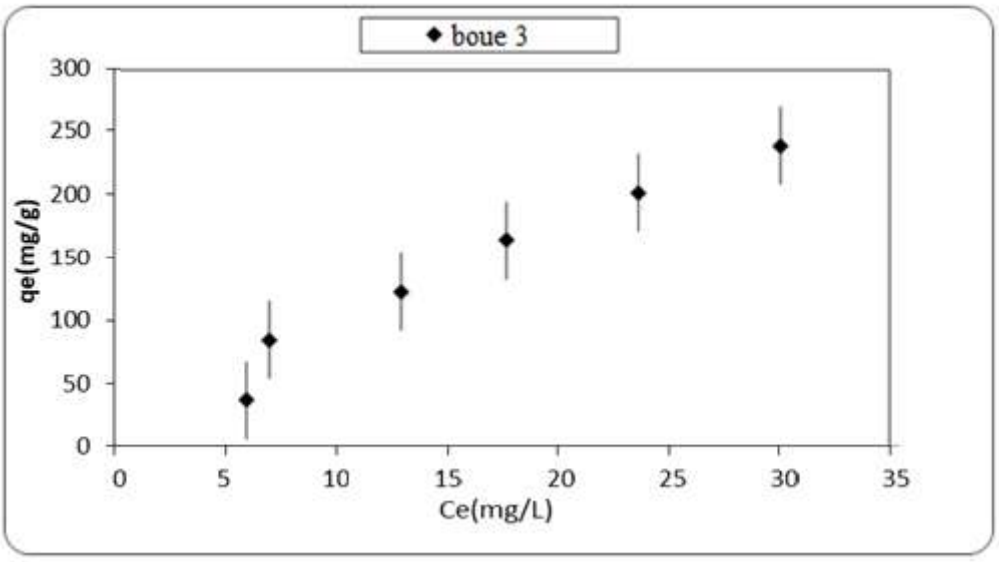
| **paramètres** | **La boue 1 (qe=94. 8mg/g)** | **La boue 2 (qe=84. 2mg/g)** | **La boue 3 (qe=28.6mg/g)** |
|---|---|---|---|
| **T° (20-40 C°)** | 30 | 30 | 30 |
| **pH (2-12)** | 7.5 | 7.5 | 6 |
| **C0 (50-100ml/l)** | 100 | 100 | 100 |
| **CA (0.5 – 5 g/l)** | 1 | 1 | 3 |

### III.2.1.2. 5. Isothermes d'adsorption

Après analyse des surnageants et détermination des quantités adsorbés, nous avons suivi, d'une part l'évolution de 1/Qe en fonction de 1/Ce selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de log Qe en fonction de log Ce selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.24 et le tableau III.10.




(a)




(b)

**Figure III.24.**Isotherme d'adsorption du système bleu de méthylène :
(a) boue1 et boue2, (b) boue 3.

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich calculées par régression linéaire (Tableau III.10) (voir l'annexe).

**Tableau III.10.** Paramètres des isothermes d'adsorption pour le système bleu de méthylène / boue1/boue2.

| T / °C | Modèle de Langmuir | | | Modèle de Freundlich | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | $Q_m$ mg/g | K l/mg | $R^2$ | $k_f$ (mg/g(l/mg)$^{1/n}$) | $n_f$ | $R^2$ |
| boue 1 | 34.95 | 0.002 | 0.997 | 10.23 | 29.27 | 0.999 |
| boue 2 | 37.37 | 1.212 | 0.607 | 2.97 | 0.92 | 0.875 |
| boue 3 | 238.10 | 0.005 | 0.805 | 1.25 | 2.17 | 0.896 |

Les valeurs des coefficients de régression indiquent que le processus d'adsorption, de colorant BM par les boues 1, 2 et 3, est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Freundlich . La quantité maximale adsorbée est assuré par la boue 3 avec un taux de 238.1 mg/g.

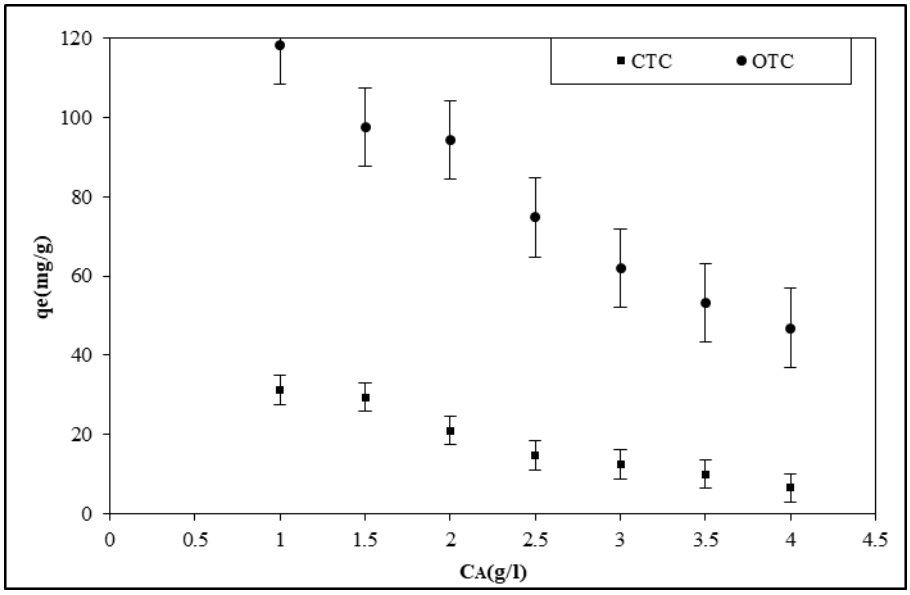
### III.2.2. Adsorption des antibiotiques

L'oxytétracycline (OTC) et chlortétracycline (CTC) sont les deux antibiotiques choisis. Une étude paramétrique, cinétique, isotherme d'adsorption et thermique a été réalisée, afin de déterminer les capacités sorptionelles de ces deux antibiotiques sur la boue 3. La nature des colorants et leurs groupements fonctionnelles sont différents de celle des deux antibiotiques sa peut donner des bons résultats.

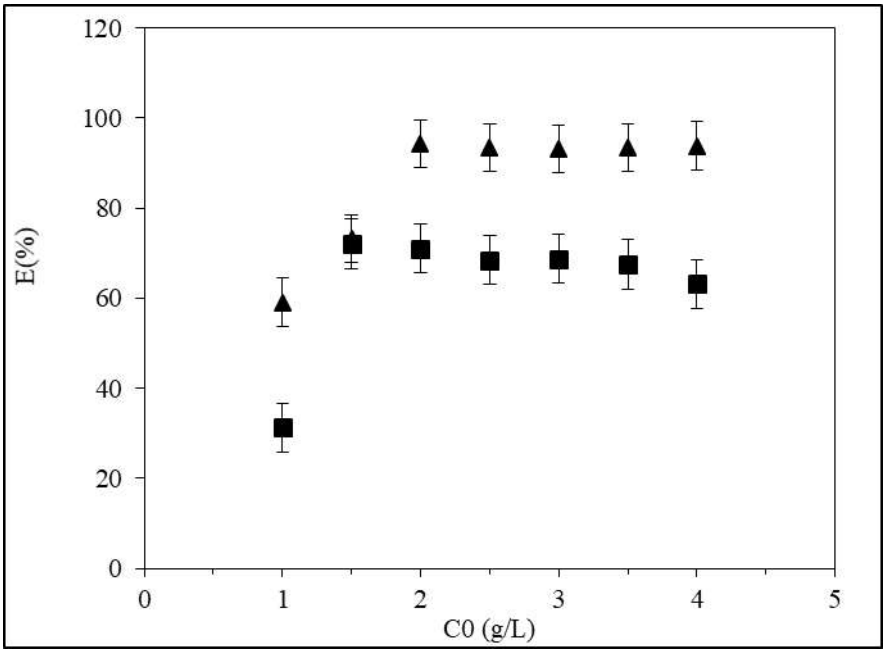
#### III.2.2.1. Etude paramétrique

##### A. Effet de concentration initiale de boue 3

Nous avons étudié l'influence de la concentration en adsorbant sur la capacité d'adsorption de CTC et OTC. Pour déterminer la concentration optimale d'adsorbant nous avons fixé les concentrations du CTC et du OTC pour différentes concentrations en boue 3 allant de 1g/L jusqu'à 4 g/L. Les résultats qui représentent les quantités adsorbées sont illustrés sur les figures (III.25).




(a)




(b)

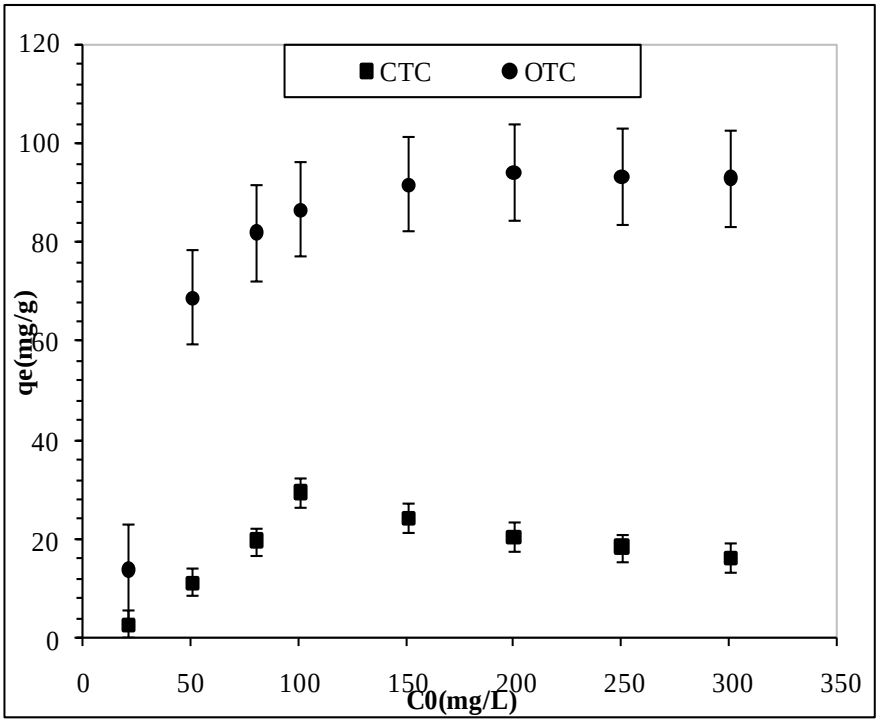
**Figure III.25.** Effet de la concentration de la boue 3 : (a) la quantité adsorbé, (b) taux d'élimination [$C0_{(CTC)}$=100mg/l, $C0_{(OTC)}$=200mg/l, T=20°C, pH=7.5 et w=250 tr/min].

L'examen de courbe présentée sur la figure III. 25 suggère que les valeurs de la concentration optimale en adsorbant en présence des deux antibiotiques OTC et CTC sont 2 g / L et 1.5g/L respectivement.

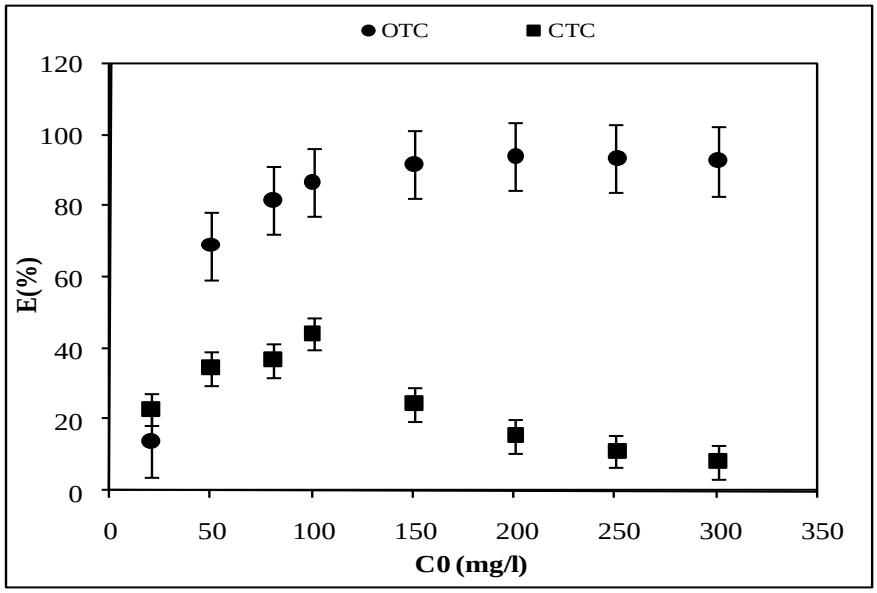
### B. Effet de la concentration initiale d'OTC et CTC

Afin de déterminer l'efficacité d'adsorption de la boue 3 vis-à-vis des tétracyclines : OTC et CTC, nous allons déterminer l'effet des différentes concentrations initiales en polluant à fin de déterminer la concentration initiale optimale. Les résultats de figure (III.26) montrent l'influence des concentrations initiales des antibiotiques sur les capacités d'adsorption de la boue 3.

Les résultats trouvés montrent que l'augmentation de la concentration initiale des tétracyclines influx positivement sur les quantités adsorbées, ces valeurs donnent des meilleurs résultats pour une valeur de concentration initiale égale à 200 mg/L du OTC et 100mg/L du CTC. A partir de ces valeurs les quantités adsorbées diminue au cours de l'augmentation des concentrations initiales.




(a)




(b)

**Figure III.26.** Effet de la concentration initiale de CTC et OTC, (a) : quantité adsorbé, (b) : taux d'élimination, [T=20°C, pH=7.5, $CA_{(CTC)}$=1.5g/l, $CA_{(OTC)}$=2 g/l et w=250 tr/min].

### C. Effet de pH

Nous avons étudié l'efficacité d'adsorption des deux antibiotiques en variant le pH de 2 à 12. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la figure III.27.

Ces résultats montrent que la variation des quantités adsorbées des antibiotiques OTC et CTC en fonction du pH est relativement faible. Donc, le pH a un effet non évident sur la sorption de CTC et OTC dans ces conditions. En général, l'efficacité de l'adsorption peut dépendre du pH de la solution, en particulier lorsque les interactions électrostatiques dominent le processus d'adsorption [5]. C'est pourquoi le pH des solutions sera fixé dans le domaine 7 pour toutes les expériences qui suivent.

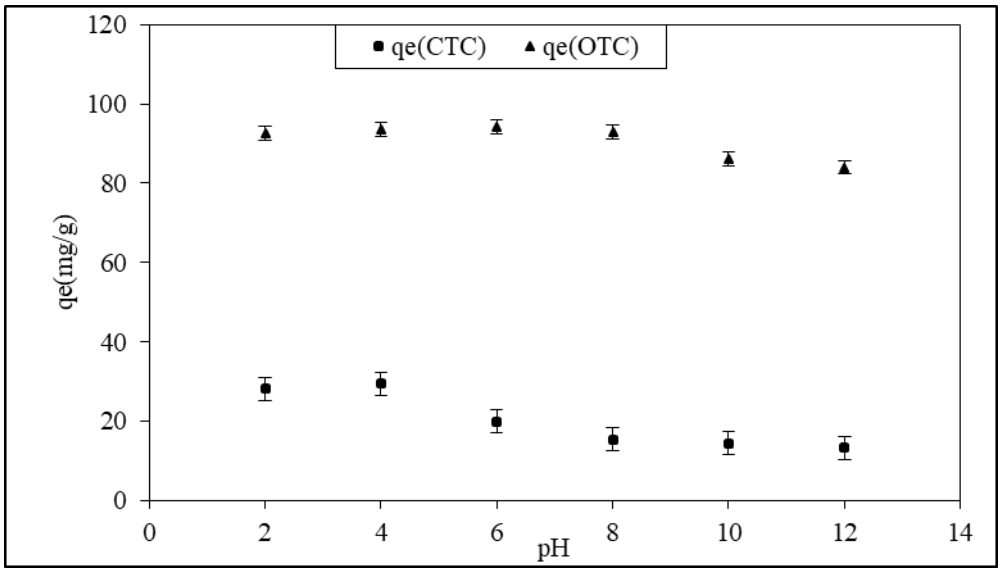



**Figure III.27**. Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH [T=20°C, [$CA_{(CTC)}$=1.5g/l, $CA_{(OTC)}$=2g/l et w=250 tr/min].

### D. Effet de la température

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur l'adsorption de la tétracycline OTC et CTC, nous avons effectué une série d'expériences à différentes températures : 15, 20, 30, 40, et 50°C avec différentes concentration initiales. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (III.28).

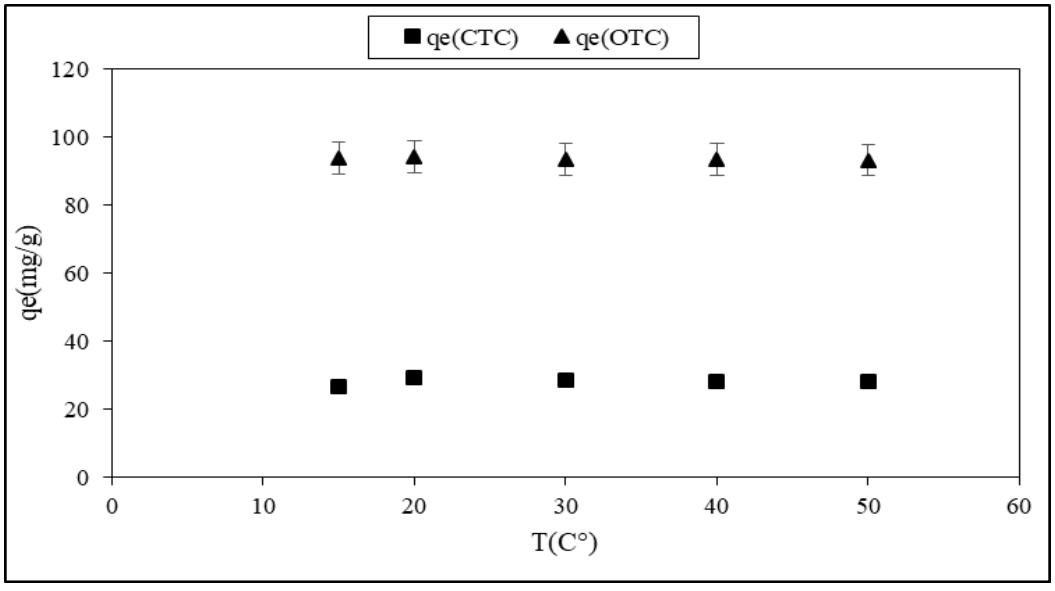



**Figure III.28.** Variation de quantité adsorbée d'OTC et CTC en fonction de la température [pH=7.5, w=250 tr/min].

Nous remarquons d'après les résultats expérimentaux obtenus une faible variation de la quantité adsorbée des deux antibiotiques pour une gamme de température prise entre 20 à 50 C°. Donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage ne joue pas un rôle important dans la cinétique de ces antibiotiques. On peut conclure, qu'il y a pas une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption de ces polluants alors nous avons choisi de travailler à la température ambiante.

### III.2.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption de la tétracycline (OTC) et (CTC) sur le la boue 3 est effectuée avec les conditions optimales mentionnée dans le tableau III.11. Cette étude exploitée en comme suivant :

- ✓ Déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, ainsi que les capacités d'adsorption à l'équilibre pour chaque type de tétracycline.
- ✓ Modéliser cette cinétique en vue de déterminer les paramètres cinétiques de l'adsorption, à savoir les constantes de vitesse d'adsorption, et la participation du transfert de masse dans le mécanisme d'adsorption.

**Tableau III.11.** Comparaison entre les conditions optimales.

| **paramètres** | **CTC/boue 3 qe (27mg/g)** | **OTC/ boue 3 qe (92mg/g)** |
|---|---|---|
| **T° (25-50 C°)** | Ambiante | Ambiante |
| **pH (2-12)** | 7 | 6 |
| **C0 (50-100ml/l)** | 100 | 200 |
| **CA (g/l)** | 1.5 | 2 |

Les résultats obtenus de l'étude cinétique sont illustrés sur la figure III.29. Nous constatons que l'adsorption de l'oxytétracycline (OTC) et chlortétracycline (CTC) sur la boue 3 se fait rapidement. Pour la tétracycline (CTC), au bout de 100min de contact la quantité adsorbée atteint 27 mg /g, et pour la seconde tétracycline (OTC) une quantité de 92 mg / g est adsorbé après 180 min. Ce temps d'adsorption rapide suivie d'un temps relativement long durant lequel le processus d'adsorption continu jusqu'à atteindre un palier constant (l'équilibre). Donc, les capacités d'adsorption à l'équilibre sont 27 mg /g pour (CTC) et 92 mg / g pour (OTC), ces capacités sont obtenue après 100min et 180min respectivement.

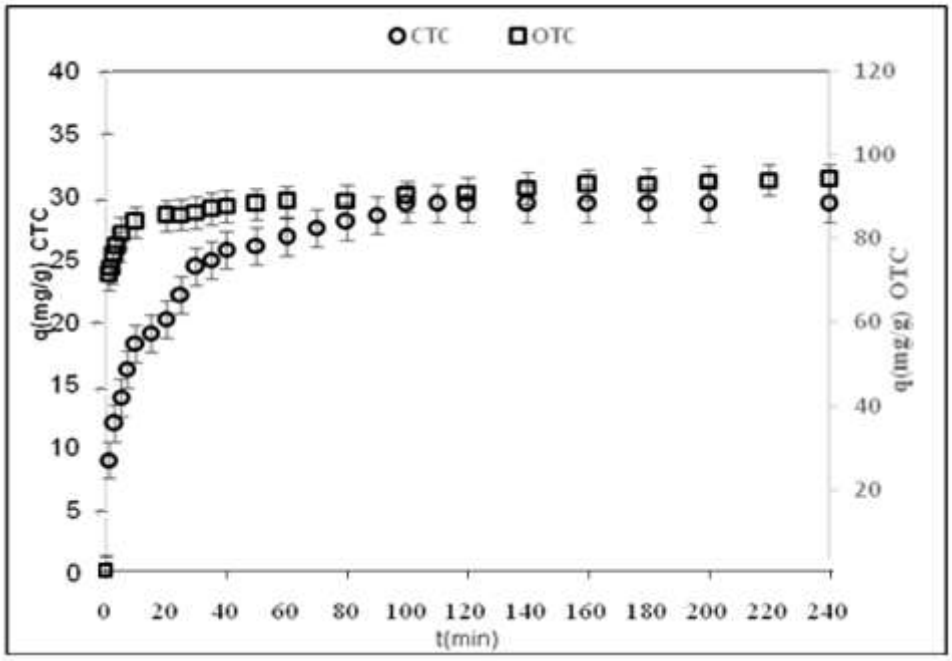



**Figure III.29.** Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline et chlortétracycline.
[C0=100 mg/l, T=25°C, pH=7 et w=250 tr/min].

### III.2.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer les constantes de vitesse relatives aux deux antibiotiques étudiés, les données cinétiques sont analysées en utilisant le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du second ordre. Les courbes du (OTC) et (CTC) en appliquant les deux modèles sont illustrées sur les figures III.30 et III.31 respectivement. Les paramètres des modèles choisis sont regroupés dans le tableau III.12.

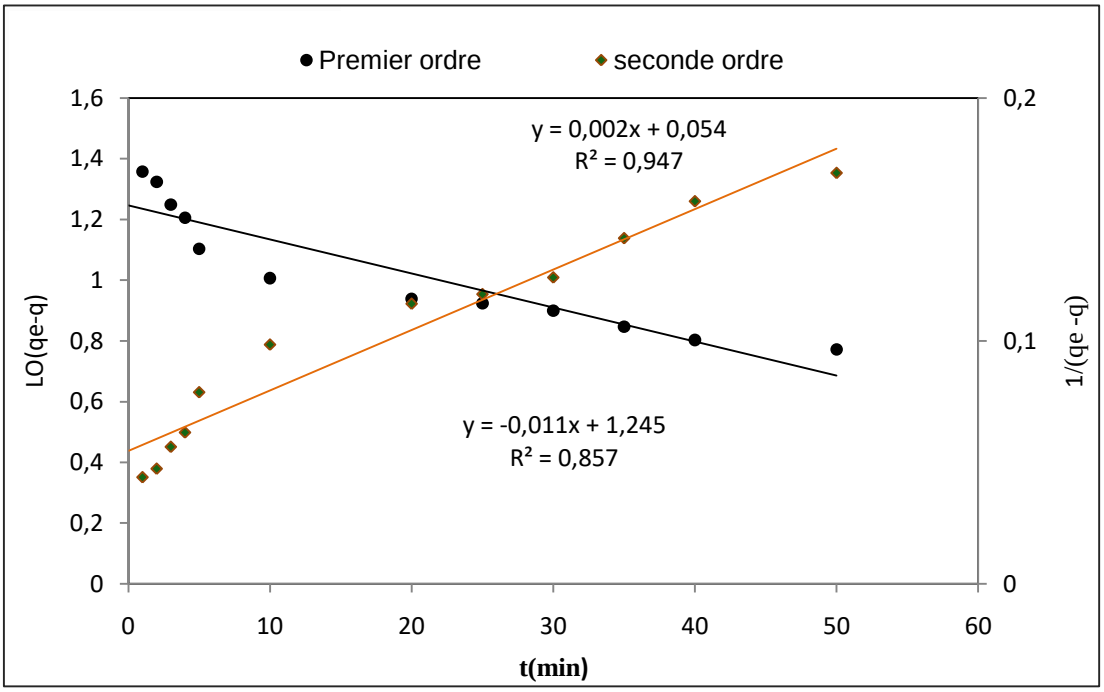



**Figure III.30.** Modèles cinétiques pour l'OTC sur la boue 3, [C0 = 200 mg / L, CA = 2g /L, T = 30 ° C].

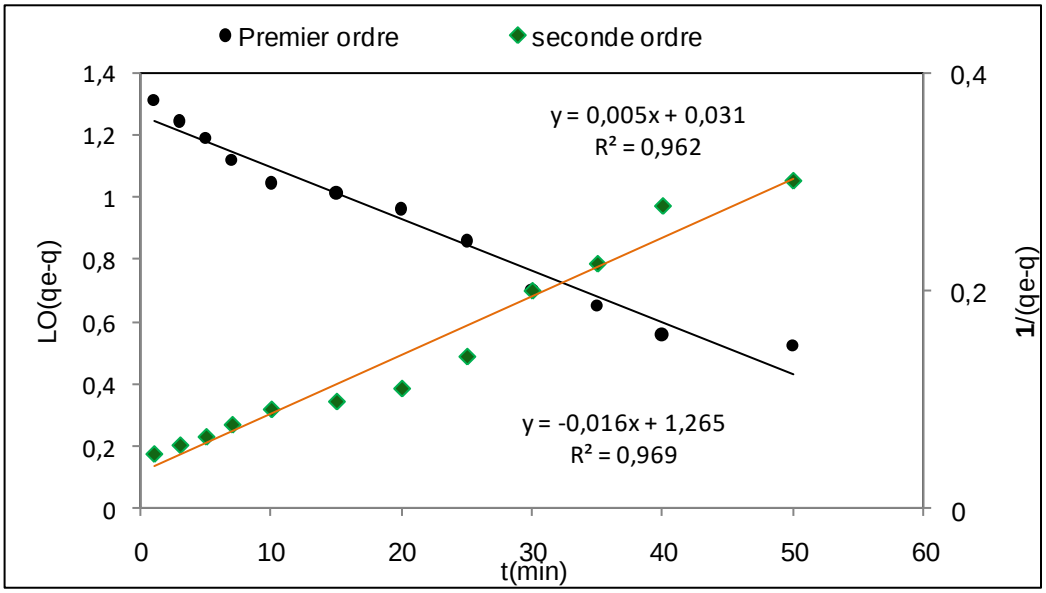



**Figure III.31.** Modèles cinétiques pour CTC sur la boue 3, [C0 = 100 mg / L, CA = 1.5g /L, T = 30 ° C].

**Tableau III.12.** Paramètre des modèles cinétiques pour les systèmes CTC et OTC/boue 3.

| Tétracyclines | Pseudo premier ordre | Pseudo second ordre |
|---|---|---|
| **OTC** | $K_1$ ($min^{-1}$) = 0.0112<br>$R^2$=0.857<br>$q_{e(exp)}$($mg.g^{-1}$)= 94.16<br>$q_{e(cal)}$ ($mg.g^{-1}$)=38.02<br>ARED= 41.33<br>RMSE=7.91 | $K_2$ ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)=0.0548<br>$R^2$=0.9470<br>$q_{e(exp)}$ ($mg.g^{-1}$)= 94.16<br>$q_{e(cal)}$ ($mg.g^{-1}$)= 92.60<br>ARED=6.79<br>RMSE=2.08 |
| **CTC** | $K_1$ ($min^{-1}$)= 0.0167<br>$R^2$=0.969<br>$q_{e(exp)}$ ($mg.g^{-1}$)=29.42<br>$q_{e(cal)}$ ($mg.g^{-1}$) =28.94<br>ARED= 7357.58<br>RMSE= 33.20 | $K_2$ ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) =0.0054<br>$R^2$=0.966<br>$q_{exp}$($mg.g^{-1}$)=29.42<br>$q_{e(cal)}$ ($mg.g^{-1}$)=27.94<br>ARED=0.25<br>RMSE=1.51 |

Le processus d'adsorption correspond bien au modèle de pseudo-second ordre, et les valeurs obtenues du coefficient $R^2$ et des fonctions d'erreur (ARED, RMSE) (tableau III.12) sont aussi significatives pour ce modèle. En effet, les valeurs de la quantité adsorbée déduites du modèle de second ordre sont très proches des valeurs expérimentales pour (OTC) et pour (CTC) les deux modèles sont très proches des valeurs expérimentales.

### III.2.2.4. Modélisation du transfert de masse

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption des deux types de tétracycline, les différents modèles de transfert de matière sont testé pour déterminer l'étape contrôlant le processus parmi les trois suivantes : l'étape de transfert de masse externe, l'étape de transfert de masse interne et l'étape d'adsorption.

- **Modèle externe de transfert de masse (Diffusion dans le film)**

La concentration du soluté surfacique du matériau solide (Cs) dépend de la diffusion à travers couche limite qui entoure le solide, La diffusion dans le film s'appelle transfert de masse externe.

Deux modèles mathématiques de transfert de masse externe sont étudiés. Le premier est celui de Weber et Morris [4]. Les résultats obtenus par ce modèle sont illustrés sur la figure (III.32).

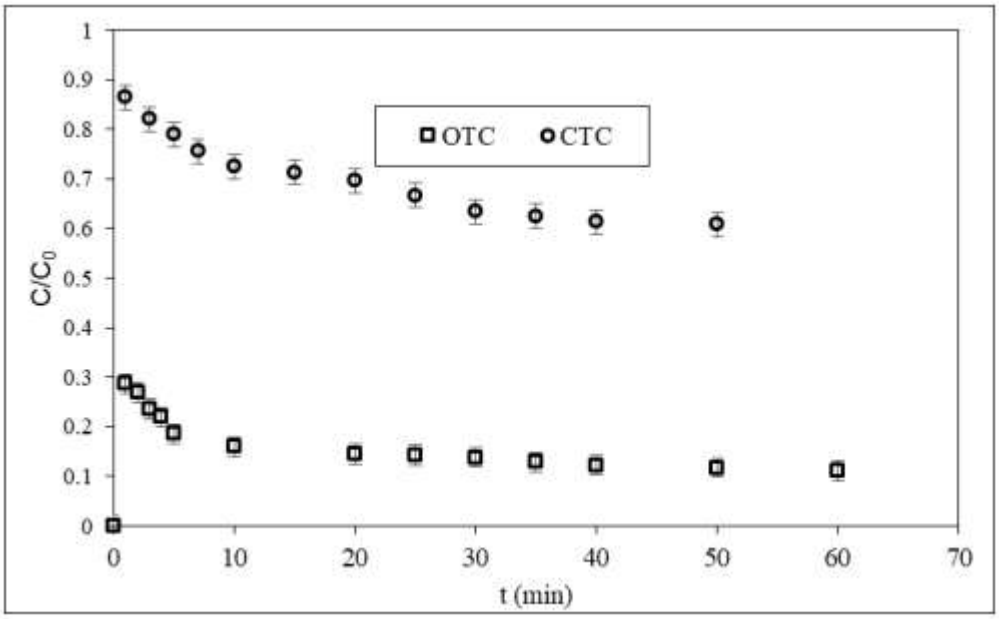



**Figure III.32**. Modèle de Weber et Morris du système (OTC/boue 3) et (CTC/boue 3), [C0(OTC)= 200 mg/L, C0(CTC)= 100 mg/L, T= 25°C].

L'utilisation de la pente de la première partie nous a permis de déterminer les valeurs des coefficients de transfert de masse externe β pour chaque système. Pour les deux tétracyclines OTC et CTC les valeurs de β sont regroupées dans le tableau III.13.

**Tableau III.13.** Valeurs des coefficients de transfert de masse externe pour le système tétracycline/boue 3.

| | Modèle externe de Weber et Morris | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\beta(cm^2/s)$ | $R^2$ | ARED | RMSE |
| OTC | $3.505x\ 10^{-7}$ | 0.98 | 4.87 | 9.58 |
| CTC | $4.672\ x10^{-7}$ | 0.98 | 1.49 | 2.59 |

Les valeurs du coefficient de transfert de masse externe obtenue d'OTC et CTC en présence de la boue 3 sont dans la norme. Selon **Michelson *et al***. Cité dans **(Karthikeyan, 2010)** [6], pour que la diffusion externe soit l'étape limitante du processus, la valeur du coefficient de diffusion doit être comprise entre $10^{-6}$ et $10^{-8}$ $cm^2/s$. De ce fait, le transfert de masse externe selon le modèle de Weber et Morris peut être supposé l'étape qui contrôle le mécanisme d'adsorption. Les valeurs plus au moins acceptable de $R^2$, et les valeurs faibles de RMSE pour les modèles de Weber et Morris confirment que ce modèle correspond aux données expérimentales (tableau III.13)

- **Modèle de transfert intraparticulaire (diffusion interne)**

La diffusion intraparticulaire a été étudiée afin de détailler le phénomène de transfert de masse au cours du processus d'adsorption. Les modèles choisis sont les modèles de Weber et Morris (1962) et Urano et Tachikawa (1991)[7]. Selon ces modèles des coefficients de diffusion $D_W$ ($cm^2.s^{-1}$) et $D_U$ ($cm^2.s^{-1}$) sont calculés à l'aide des équations mentionnées dans la partie théorique. Ces coefficients ont été déterminés en supposant que la résistance externe est négligeable. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III.33 et III.34.) pour les deux modèles respectivement.

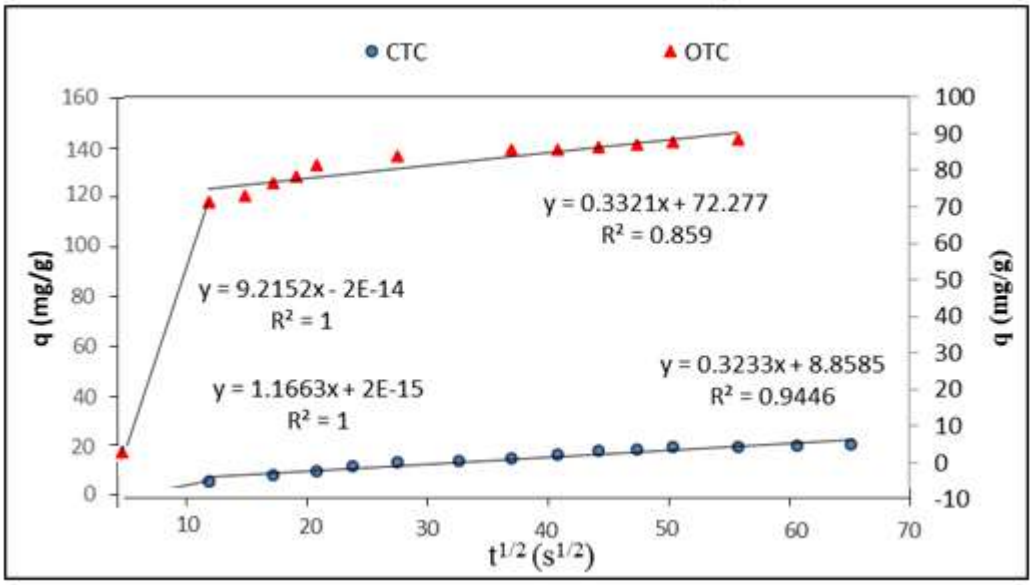



**Figure III.33.** Représentation du modèle de Weber et Morris pour le système tétracycline/boue 3.

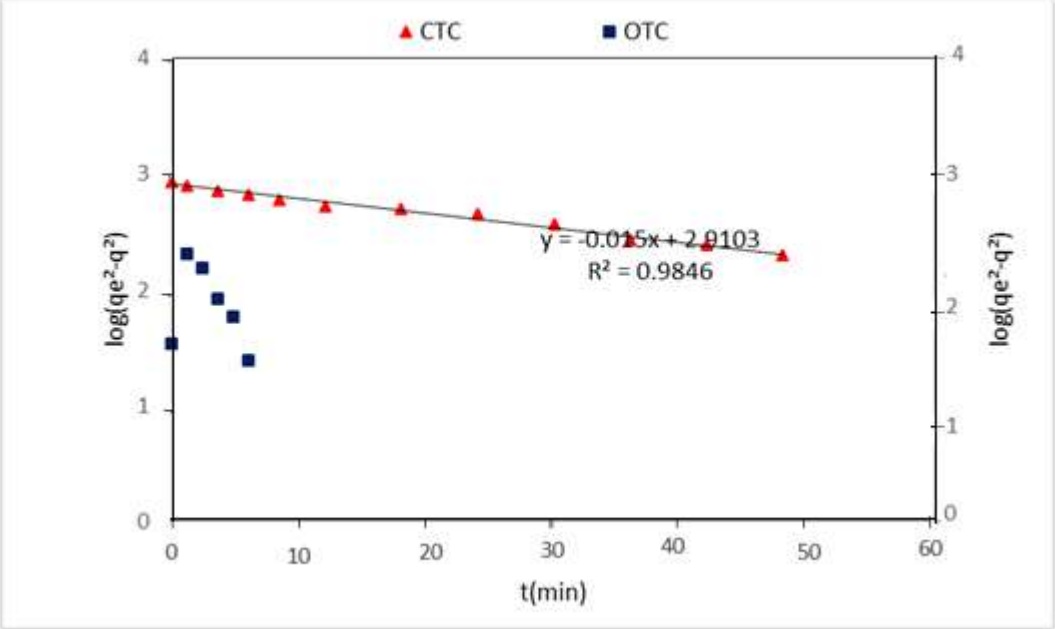



**Figure III.34.** Représentation du modèle Urano et Tachikawa pour le système tétracycline/boue 3.

La représentation graphique des deux modèles pour les deux antibiotiques permet de les deviser en trois parties linéaires : diffusion dans les macrospores, ensuite dans les mésopores, puis dans les micropores. La détermination des pentes de ces parties permet de calculer les coefficients de diffusion pour chaque étape. Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire $D_w$ et $D_u$ calculés et regroupés dans le tableau (III.14) montre que les valeurs obtenues sont inclus dans la plage de $10^{-11}$ à $10^{-13}$ cm²/s [6]. Cela indique que

l'adsorption des deux antibiotiques est fortement influencée par la résistance à la diffusion intraparticulaire, cette constatation est encore confirmée par les faibles valeurs de RMSE et ARED ($R^2$ étant similaire pour les deux modèles). Les valeurs de ces paramètres sont très proches pour les deux modèles.

**Tableau III.14.** Coefficients de diffusion intraparticulaire du système tétracycline/ boue 3.

| | | **CTC** | | | **OTC** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Macrospore | Mésopore | Micropore | Macrospore | Mésopore | Micropore |
| Weber et Morris | $D_W(cm^2/s)$ | $2.14 \times 10^{-10}$ | $3.25 \times 10^{-13}$ | $0.90 \times 10^{-13}$ | $1.306 \times 10^{-11}$ | $2.092 \times 10^{-13}$ | $0.88 \times 10^{-14}$ |
| | $R^2$ | 1.00 | 0.942 | 0.897 | 1.00 | 0.937 | 0.983 |
| | ARED | 4.12 | | | / | | |
| | RMSE | 2.35 | | | / | | |
| Urano et Tachikawa | $D_U (cm^2/s)$ | $1.974 \times 10^{-12}$ | $4.90 \times 10^{-13}$ | $4.90 \times 10^{-13}$ | $1.74 \times 10^{-11}$ | $3.10 \times 10^{-12}$ | $2.81 \times 10^{-13}$ |
| | $R^2$ | 1.00 | 0.975 | 0.942 | 1.00 | 0.927 | 0.937 |
| | ARED | 117.03 | | | 131.50 | | |
| | RMSE | 237.49 | | | 6237.44 | | |

### III.2.2.5. Comparaison entre les modèles de transfert et cinétiques

Afin de trouver le modèle mathématique qui correspond le mieux pour décrire le mécanisme d'adsorption global, nous avons comparé les valeurs des concentrations expérimentales de chaque antibiotique dans le matériau solide Cs à celle calculée par les modèles cinétique et diffusionnel. Les figures III.35 et 36 représentent la variation des $C_S$ expérimentales et théoriques en fonction du temps.

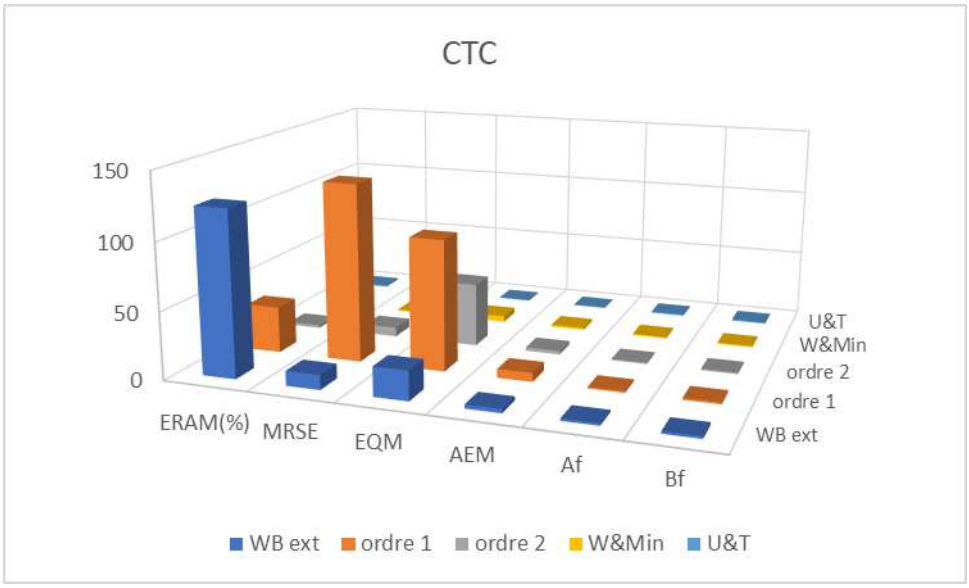



**Figure III.35.** Comparaison entre les modèles cinétique et diffusionnel pour le CTC/boue 3, [$C_{0(CTC)}$ = 100mg/L, T=25°C].

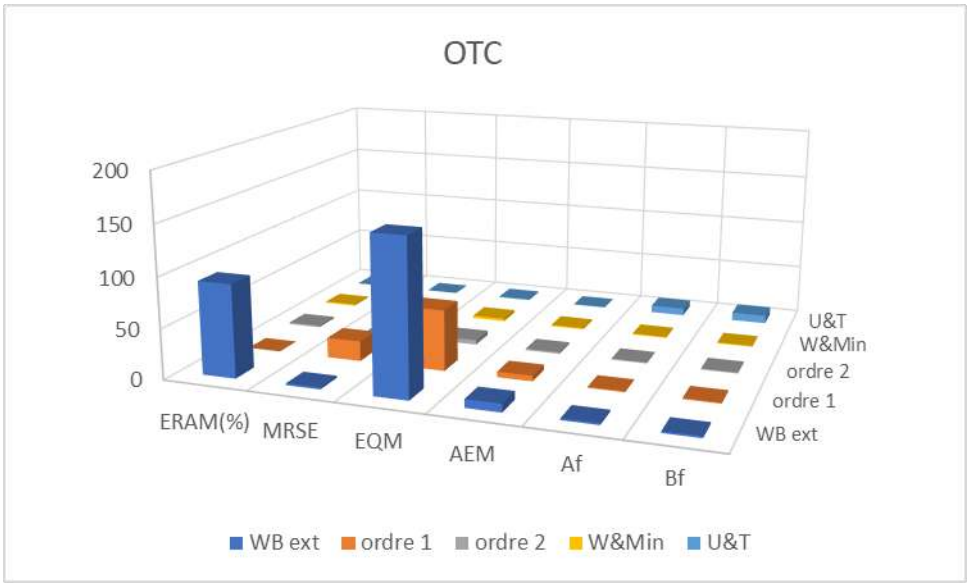



**Figure III.36.** Comparaison entre les modèles cinétique et diffusionnel pour l'OTC/boue 3, [$C_{0(OTC)}$ = 200mg/L, T=25°C].

Selon les figures III.35 et III.36, les différents modèles étudiés s'approchent des résultats expérimentaux pour les deux antibiotiques dans l'ordre suivant : Modèle externe de Boyd < Modèle cinétique < Modèle Urano et Tachikawa < Modèle externe de Weber et Morris ≤ Modèle interne de Weber et Morris. Ainsi, les valeurs calculées de Cs en utilisant le modèle de diffusion interne (intraparticulaire) de Weber et Morris correspondent bien aux résultats expérimentaux. Cependant, il convient de noter que les modèles externes et internes de Weber et Morris se superposent presque aux données expérimentales dans la première partie du processus d'adsorption.

### III.2.2.6. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. Les résultats représentant les variations des quantités adsorbées de tétracycline OTC et CTC en fonction de la température sont illustrés sur les figures (III.37) et (III.38) respectivement.

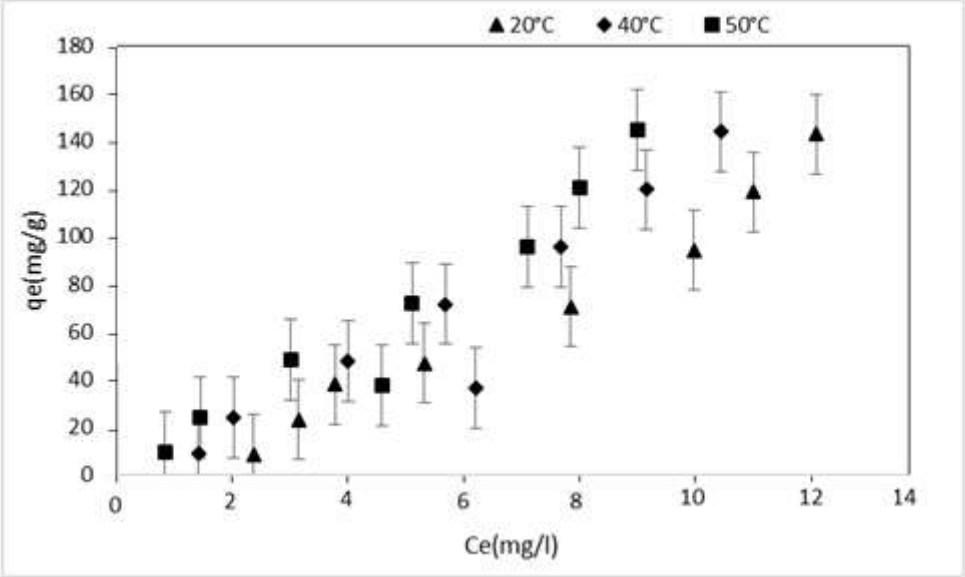



**Figure III.37.** Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline (OTC)/ boue 3.

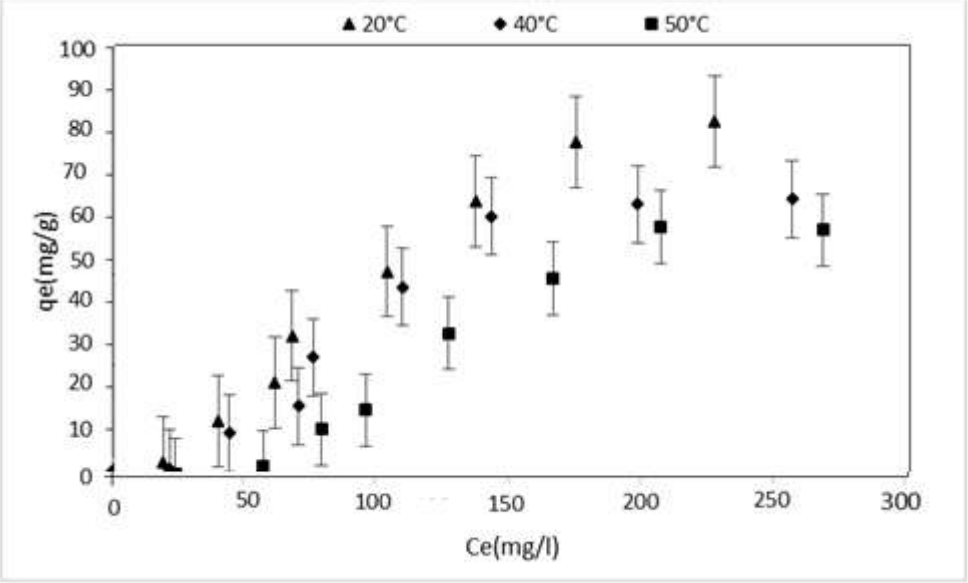



**Figure III.38.** Isotherme d'adsorption de chlortétracycline (CTC)/ boue 3.

La modélisation de ces isothermes fournisse des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption telles les propriétés de surface solide et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres, les plus couramment employés sont utilisés dans cette étude ; à savoir : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Le meilleur modèle applicable sera choisi sur la base du coefficient $R^2$ et par la suite la valeur de la quantité maximale adsorbée sera déduite.

Le Tableau III.15, nous donnons les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir et celui de Freundlich obtenues en utilisant les régressions linéaires pour différentes températures (voir l'annexe). Ces paramètres sont les constantes d'adsorption, les quantités maximales adsorbées ($q_m$) et les coefficients de corrélation $R^2$.

**Tableau III.15.** Paramètres des isothermes d'adsorption pour le système Tétracycline / boue 3.

| Modèles | T(°C) | CTC | | | OTC | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **K(L/mg)** | **$q_m$(mg/g)** | **$R^2$** | **K(L/mg)** | **$q_m$(mg/g)** | **$R^2$** |
| **Langmuir** | 25 | 0.019 | 51.75 | 0.970 | 0.030 | 47.61 | 0.98 |
| | 40 | 0.0056 | 24.38 | 0.992 | 0.027 | 48.78 | 0.95 |
| | 50 | 0.240 | 22.72 | 0.32 | 0.041 | 50.00 | 0.95 |
| **Freundlich** | | **$K_f$** | **$n_f$** | **$R^2$** | **$K_f$** | **$n_f$** | **$R^2$** |
| | 25 | 1.152 | 0.971 | 0.962 | 0.745 | 0.931 | 0.97 |
| | 40 | 0.951 | 0.843 | 0.982 | 0.586 | 1.129 | 0.95 |
| | 50 | 4.071 | 1.221 | 0.597 | 0.208 | 1.00 | 0.91 |

D'après les résultats présentés sur le tableau III.15, il est évident que le mécanisme d'adsorption des deux antibiotiques sur la boue 3 est bien représenté par l'isotherme de Langmuir qui montre le coefficient de corrélation élevé. Un bon accord, entre les données expérimentales et les deux modèles.

L'adsorption dépend de la nature et de la force du processus d'adsorption. Dans le modèle de Freundlich, Pour des valeurs de n comprises entre 1 et 10 l'adsorption est meilleure et l'adsorption est de type physique. Cependant, pour des valeurs $n < 1$, l'adsorption est faible [8]. Toutes les valeurs de n appartiennent à cet intervalle, ce qui indique que l'adsorption des deux antibiotiques est favorable et de type physique.

### III.2.2.7. Etude thermodynamique

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [9]. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption des antibiotiques par la boue 3. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption $\Delta H$ et $\Delta S$ sont déterminés graphiquement de la courbe Ln $K_e$ =f(1/T) (voir l'annexe) . $\Delta$H représente la pente de cette courbe et l'ordonnée à l'origine nous donne la valeur de $\Delta$S.

En utilisant les valeurs calculées de $\Delta H$ et $\Delta$S, l'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) est calculée à partir de l'équation (I.23). Les valeurs de $\Delta H$, $\Delta S$ ainsi que $\Delta$G sont regroupées dans le tableau III.16.

Les valeurs de l'enthalpie libre $\Delta$G sont faibles et inférieur à 20 kJ/mol pour les deux antibiotiques et sous les différentes conditions de température et concentration initiale en adsorbat. Donc, selon Zahaf, 2016 [10], l'adsorption dans nos systèmes est de type physique. Ce résultat mis en cause les constatations citées précédemment. D'autre part, les valeurs négatives de $\Delta$G montrent que l'adsorption est spontanée. La relation entre l'énergie libre d'adsorption et la température est aléatoire, Ceci dit, que l'adsorption des antibiotiques est aléatoirement liée à l'agitation thermique qui peut favoriser ou diminuer cette association dans la gamme des températures étudiées.

La valeur positive de $\Delta$S indique l'augmentation du désordre dans le système composé de la solution à l'interface du solide et l'adsorbant pendant le processus d'adsorption. Par ce que la variation d'entropie de l'adsorbat est positive dans la mesure où on a une perturbation de la structuration des molécules de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

**Tableau III.16.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption pour le système: tétracycline/boue 3.

| Chlor-tétracycline | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Paramètres | | Co = 20 mg/l | Co = 50 mg/l | Co = 80 mg/l | Co = 100 mg/l |
| $\Delta S°$ ($j.k^{-1}.mol^{-1}$) | | 26.389 | 102.668 | 74.05 | 101.36 |
| $\Delta H°$ ($j.mol^{-1}$) | | 7933.70 | 30623.50 | 21917.20 | 30682.91 |
| $\Delta G°$ ($j.mol^{-1}$) | 293(k) | -37.19 | -1103.31 | -699.17 | -225.62 |
| | 313(k) | -640.62 | -463.54 | -1338.53 | -1348.95 |
| | 323(k) | -782.021 | -4837.24 | -3079.71 | -3426.38 |
| Oxytétracycline | | | | | |
| Paramètres | | Co = 30 mg/l | Co = 50 mg/l | Co = 80 mg/l | Co = 100 mg/l |
| $\Delta S°$ ($j.k^{-1}.mol^{-1}$) | | 0.33355 | 0.19776 | 0.22347 | 0.39420 |
| $\Delta H°$ ($j.mol^{-1}$) | | 98.14321 | 58.20863 | 65.47357 | 11.637525 |
| $\Delta G°$ ($j.mol^{-1}$) | 293(K) | -0.638 | -0.043 | -0.029 | -0.480 |
| | 303(K) | -2.031 | -1.515 | -2.510 | -2.107 |
| | 313(K) | -4.575 | -3.218 | -3.921 | -4.445 |
| | 323(K) | -11.131 | -6.132 | -7.035 | -13.143 |

## Références bibliographiques

[1] Berthier, Y., M. Perdereau, and J. Oudar, (1973), Étude par la diffraction des électrons lents et la spectroscopie auger de l'adsorption du soufre sur le platine, Surface Science 36.1: 225-241.

[2] Giles, Charles H., David S, and Alan H, (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, Journal of colloid and interface science 47.3: 755-765.

[3] Baliti, J., al, (2014), l'élimination du bleue methylene par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux, International journal of Innovative Researtch in advanced Engineering, 1 issue 6 :2163-2349.

[4] Weber W.J., and Morris J. C., **(**1992), Advances in water pollution research, Ind. Proc. Int. Conf. On water pollution Sym p, 2, 162: 231-266.

[5] Ugwu, E. I., A. Othmani, and C. C. Nnaji., (2021), A review on zeolites as cost-effective adsorbents for removal of heavy metals from aqueous environment." International Journal of Environmental Science and Technology: 1-24.

[6] Mahalingam P., Maiyalagan T., ManiKandan E., Syed Shabudeen P.S., and Karthikeyan S., (2014), Dynamic and equilibrium studies on the sorption of basic dye (basic brown 4) onto multi-walled carbon nano-tubes prepared from renewable carbon precursors, Jornal Environ. Nanotechno l; 2 (3): 43–62.

[7] Urano K., and Tachikawa H., **(**1991), Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbant, Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1887-1899.

[8] Arivoli, S., Hema, M. and Martin, P.D., (2009), Adsorption of Malachite Green onto

Carbon Preared from Borassus Bark. Science and Engineering, 34:31-43.

[9] Rytwo, G, Ruiz-Hitzky, E, (2003), Journal of Thermal analysisand Calorimetry.71:715.

[10] Zahaf F., (2016), Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, These de doctorat en sciences, Chimie des Matériaux, Université Mustapha Stambouli de Mascara, Algerie.

# Conclusion générale

# CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est la valorisation des boues issus des stations d'épuration des eaux usées domestiques et industrielles pour l'élimination de différentes molécules organiques largement utilisés dans le domaine pharmaceutique ; à savoir : l'oxytétracycline (OTC) et la chlortétracycline (CTC), ainsi que l'éosine (EO) et bleu de méthylène (BM).

L'adsorption a été choisie pour l'élimination de ces polluants fréquemment rencontrés dans les rejets liquides en utilisant la boue issue de la STEP de l'Oued Lahrache MEDEA (boue 1), la boue issue de la STEP de SAIDAL MEDEA (boue 2) et la boue issue de l'entreprise des produits laitiers ORLAC ARIB AIN DEFLA(boue 3).

Une caractérisation physicochimique et structurale a permis d'affirmer que ces supports peuvent être proposés comme biosorbants efficaces. En effet, la spectroscopie infrarouge a mis en évidence les groupements chimiques responsables en grande partie de l'adsorption.

Les effets des paramètres ci-après ont été étudiés pour l'optimalisation de l'adsorption : la concentration de l'adsorbant CA, temps d'adsorption, concentration initiale de polluant $C_0$, pH et température de la solution.

L'adsorption des produits pharmaceutiques (éosine et BM) sur les différents supports nous a permis d'aboutir aux constatations suivantes :

- Le meilleur adsorbant du bleu méthylène est la boue 3 avec un taux d'élimination de 96% après 100 min de contact, CA=1g/L, température 30°C et pH=7.5. Et la quantité maximale adsorbée selon Langmuir atteint 238.1 mg/g pour le système BM/boue 3.
- Aussi, le meilleur adsorbant de l'éosine est la boue 3, où la quantité adsorbée à l'équilibre est de 91.94 mg / g après 100 min avec un taux d'élimination atteint 91% pour une concentration CA de 1 g/L et une température de 20°C avec pH égale à 6. La quantité adsorbée maximale selon Langmuir est de $q_m$ atteint 169.45 mg/g.

De plus, l'analyse structurale de la boue 3 a montré que cette dernière présente une texture nano poreuse de l'ordre de 112 à 250 nm. On se basant sur ces résultats la boue 3 a été choisie pour l'adsorption des deux antibiotiques. Les résultats obtenus sont :

- La capacité d'adsorption à l'équilibre de la chlortétracycline (CTC) est d'environ 27 mg/g et la quantité maximale adsorbée selon Langmuir est de 51.75 mg/g, avec un taux d'élimination atteint 45% pour une concentration initiale de 100 mg/L et $CA_{(CTC)}$=1.5g/L après 100min de contact. Alors que pour l'oxytétracycline (OTC), la capacité obtenue est de 92 mg/g, avec un taux d'élimination atteint 96% pour une concentration CA de $CA_{(CTC)}$=2g/L et après 180min de contact.
- Les résultats de l'étude cinétique montrent que les cinétiques d'adsorptions suivent le modèle du pseudo second ordre pour tous les systèmes.

L'application des modèles cinétiques sur les résultats obtenues pour OTC et CTC en présence de la boue 3 montre que l'adsorption des deux antibiotiques est fortement influencée par la résistance à la diffusion intraparticulaire, cette constatation est encore confirmée par les faibles valeurs de RMSE et ARED. Les valeurs des coefficients de transferts de masse interne sont incluses dans la plage de $10^{-11}$ à $10^{-13}$ $cm^2/s$.

- L'effet de la température est négligeable pour tous les systèmes étudiés, et l'adsorption est donc de type physique.
- De plus l'étude des isothermes d'adsorption confirme la nature physique de l'adsorption et que le modèle de Freundlich est le modèle le plus retenu pour les systèmes adsorbats/ adsorbant exploités.
- L'étude thermodynamique du système tétracycline/boue3 a donné les résultats suivants :
    - La valeur positive de ΔH indique l'endothermicité du processus globale de sorption,
    - La variation de l'énergie de Gibbs du processus est négative pour la gamme de températures étudiées montrant la spontanéité du processus,
    - La variation de l'entropie est globalement positive ce qui reflète l'affinité de ces antibiotiques à la surface de la boue 3, et que le système tend vers le désordre.

Enfin, nous concluons que les résultats obtenus lors de cette étude sont encourageants, en termes de faisabilité et d'efficacité pour l'élimination des produits pharmaceutiques des eaux usée en utilisant la boue de l'entreprise des produits laitiers ORLAC ARIB boue3. Aussi, dans l'avenir il serait intéressant de tester ce biosorbant sur d'autres polluants difficilement biodégradables et toxiques tel que les métaux lourds.

# Annexe

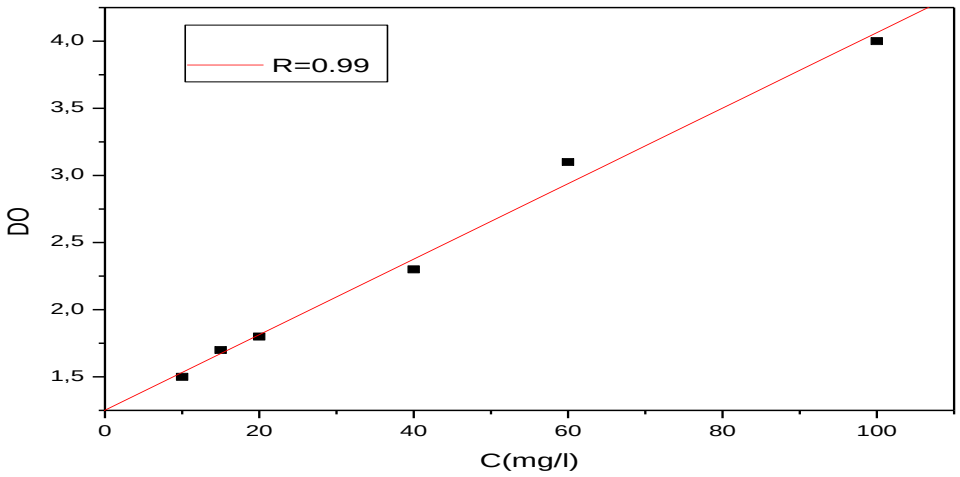



**Figure 1 :** La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à $\lambda_{max}$=660nm.

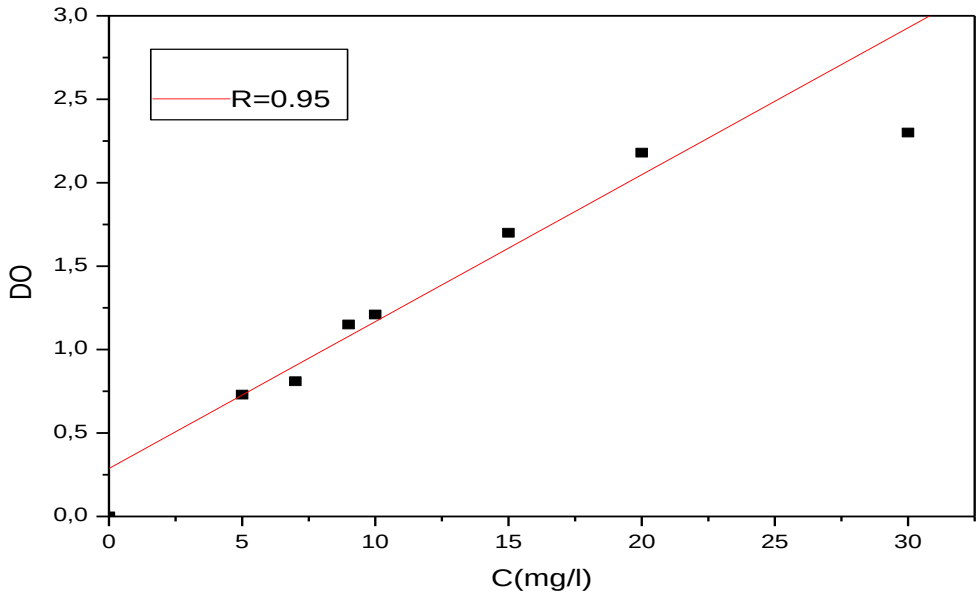



**Figure.2 :** La courbe d'étalonnage de l'éosine à $\lambda_{max}$=514nm.

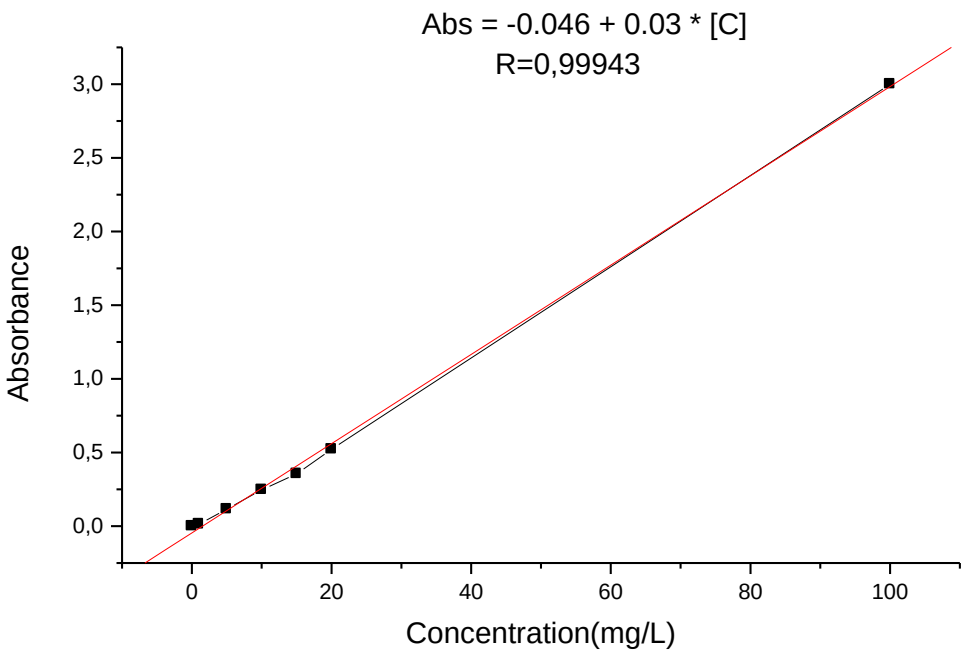



**Figure 3 :** La courbe d'étalonnage d'OTC à ʎ=353 nm.

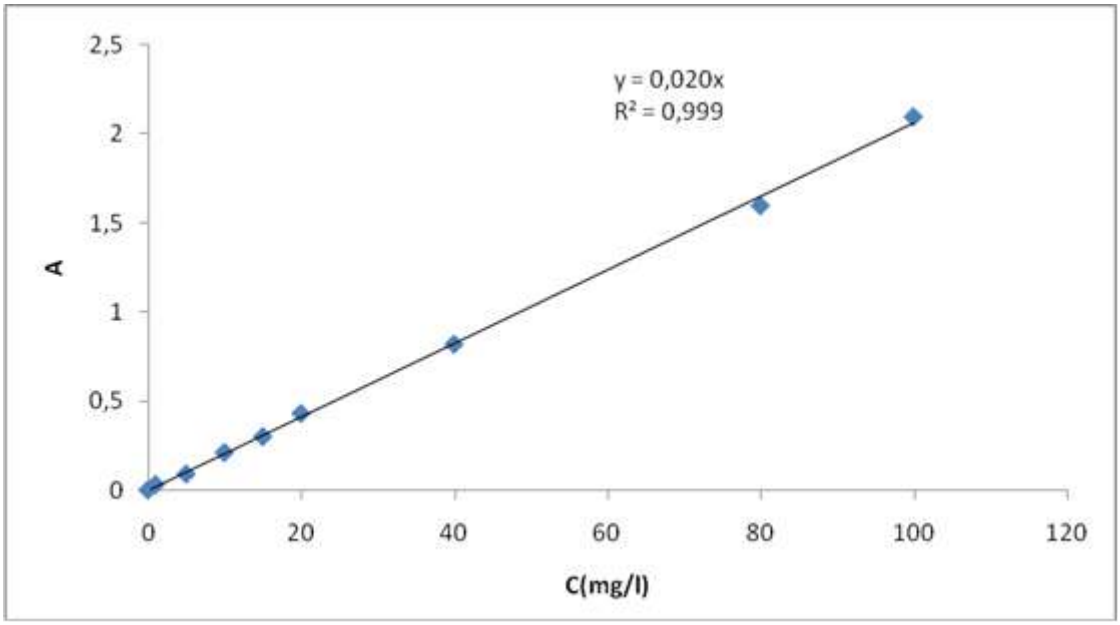



**Figure 4**: La courbe d'étalonnage de CTC à ʎ=370 nm.

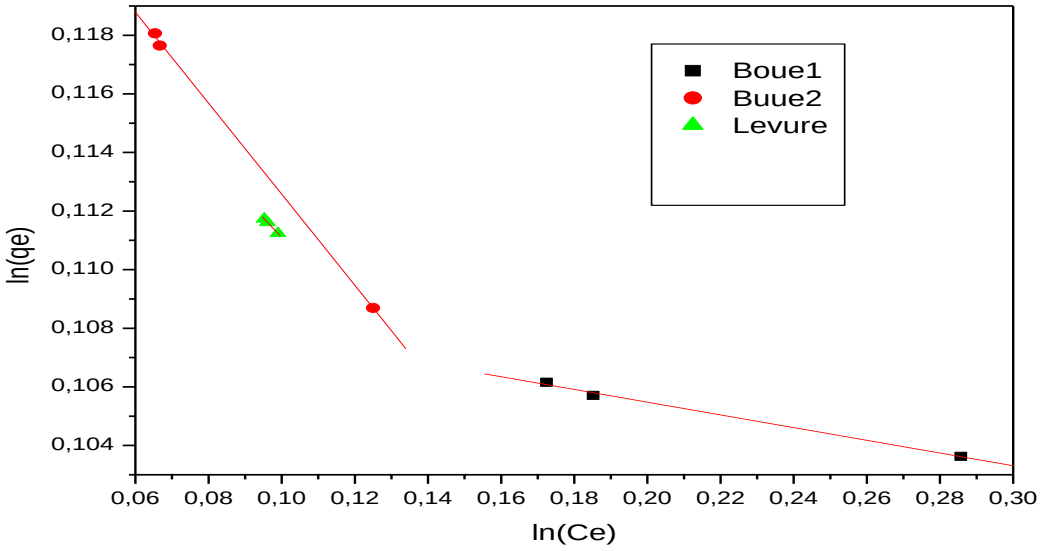



**Figure 5 :** Modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM /Boue1, Boue2.

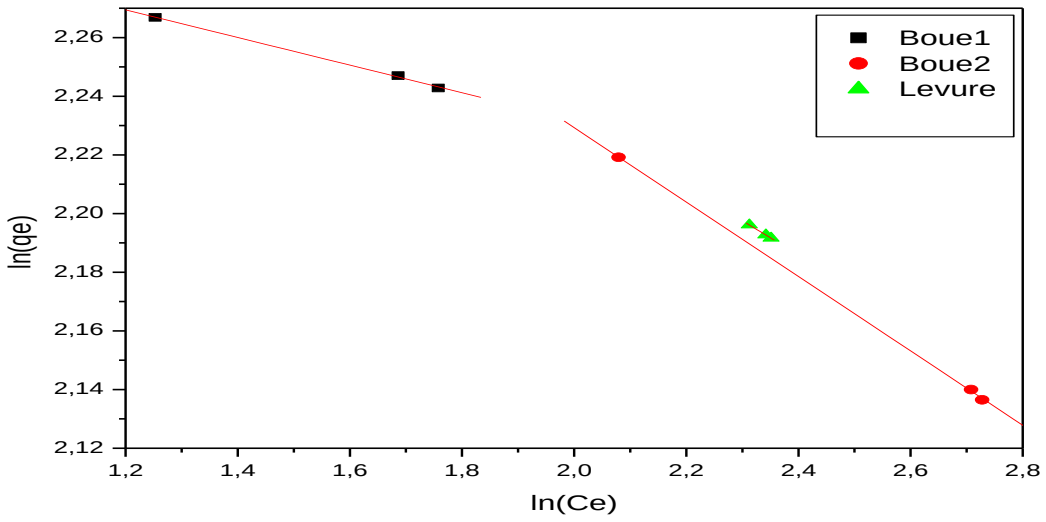



**Figure 6 :** Modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM /Boue1, Boue2.

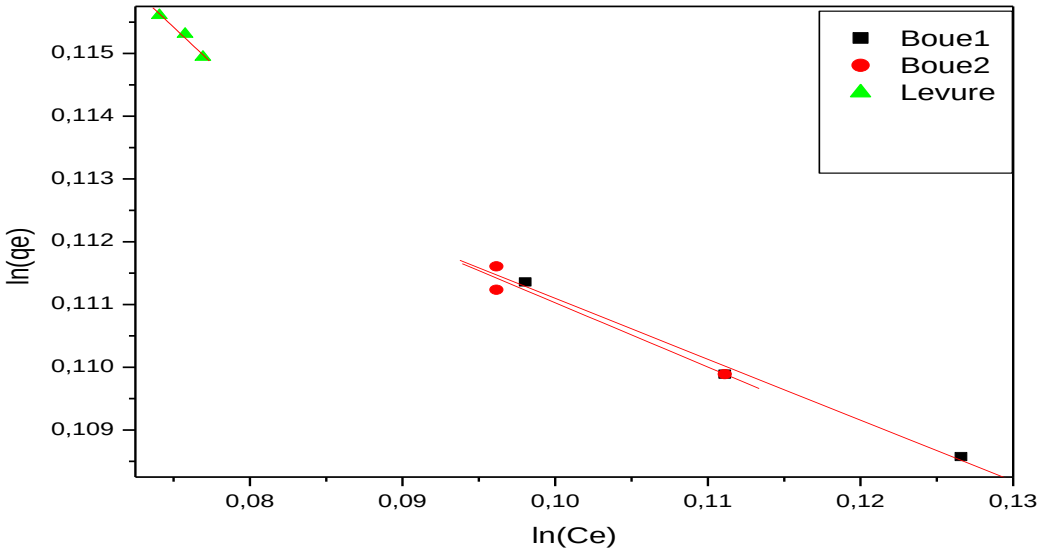



**Figure 7 :** Modèle de Langmuir pour l'adsorption d'éosine /Boue1, Boue2.

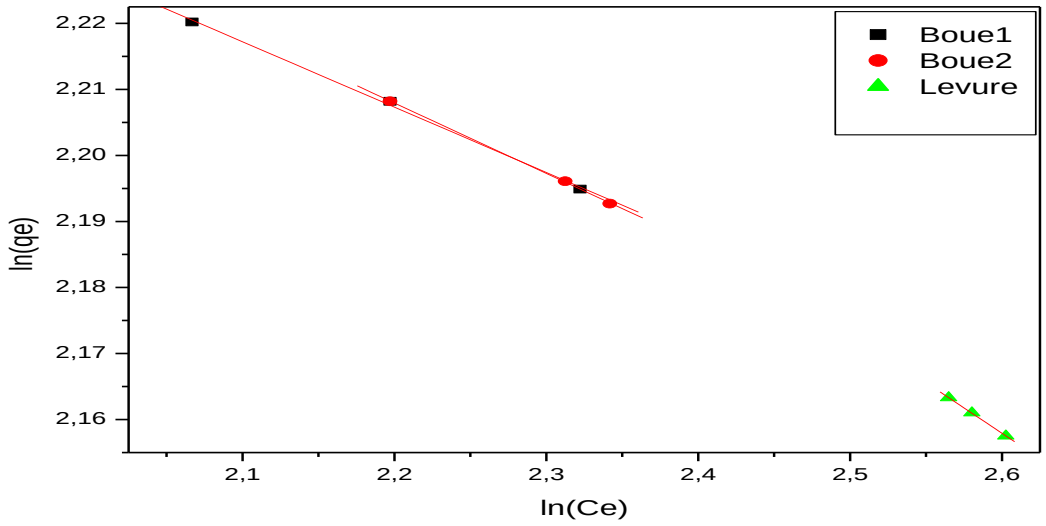



**Figure 8 :** Modèle de Freundlich pour l'adsorption d'éosine /Boue1, Boue2.

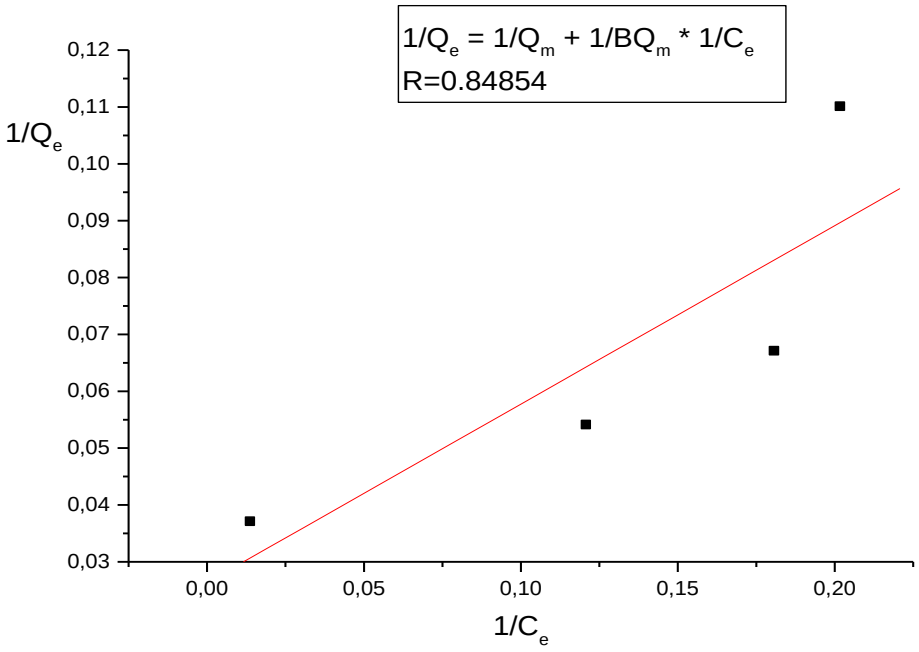



**Figure 9 :** Modèle de Langmuir pour l'adsorption OTC /Boue 3.

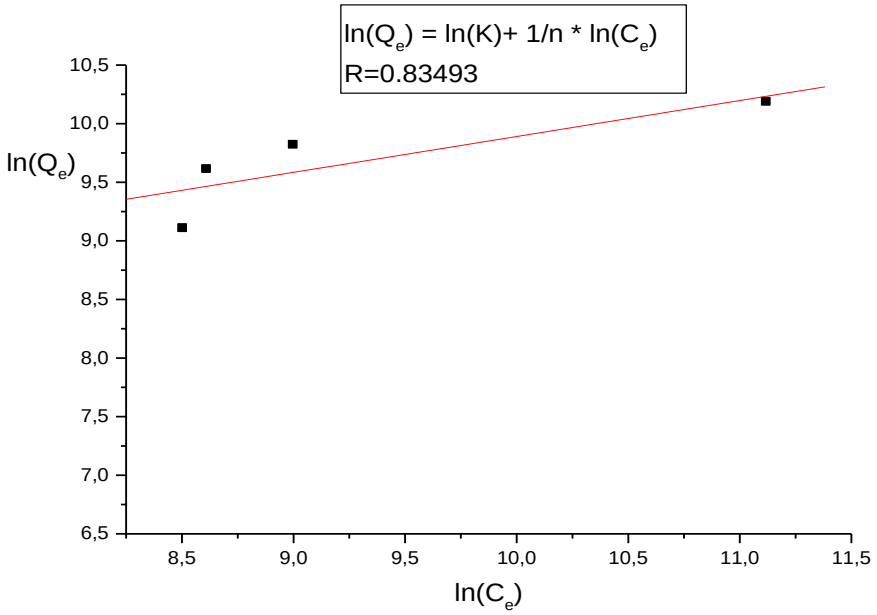



**Figure 10:** Modèle de Freundlich pour l'adsorption OTC /Boue 3.

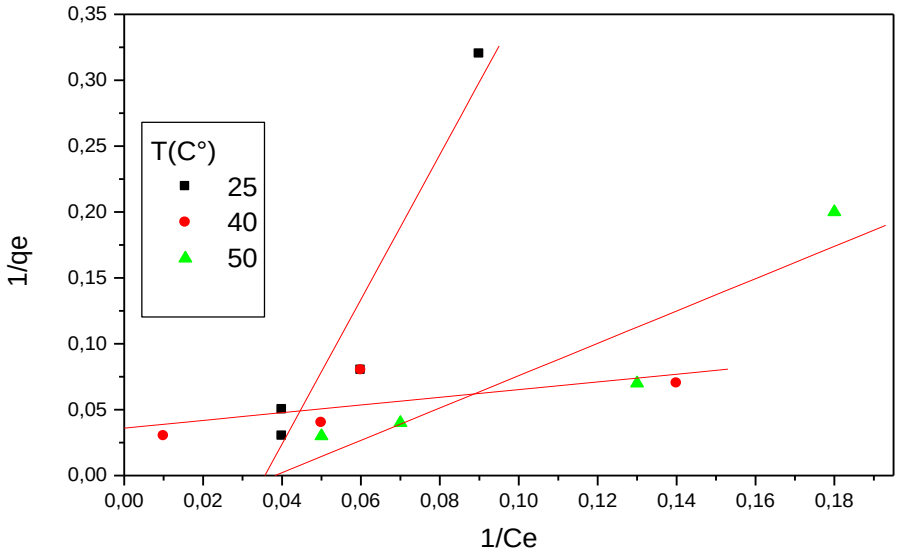



**Figure 11 :** Modèle de Langmuir pour l'adsorption CTC/Boue 3.

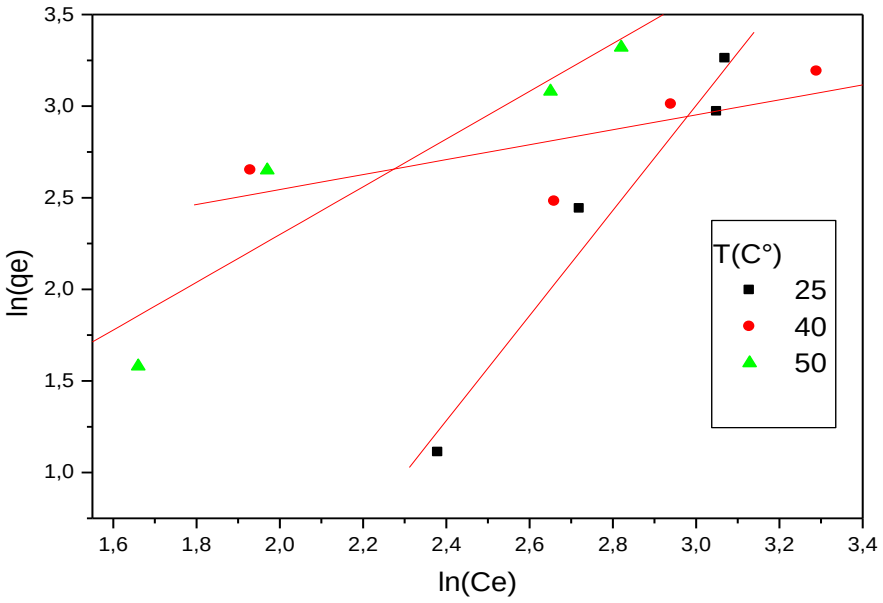



**Figure 12:** Modèle de Freundlich pour l'adsorption CTC /Boue 3.

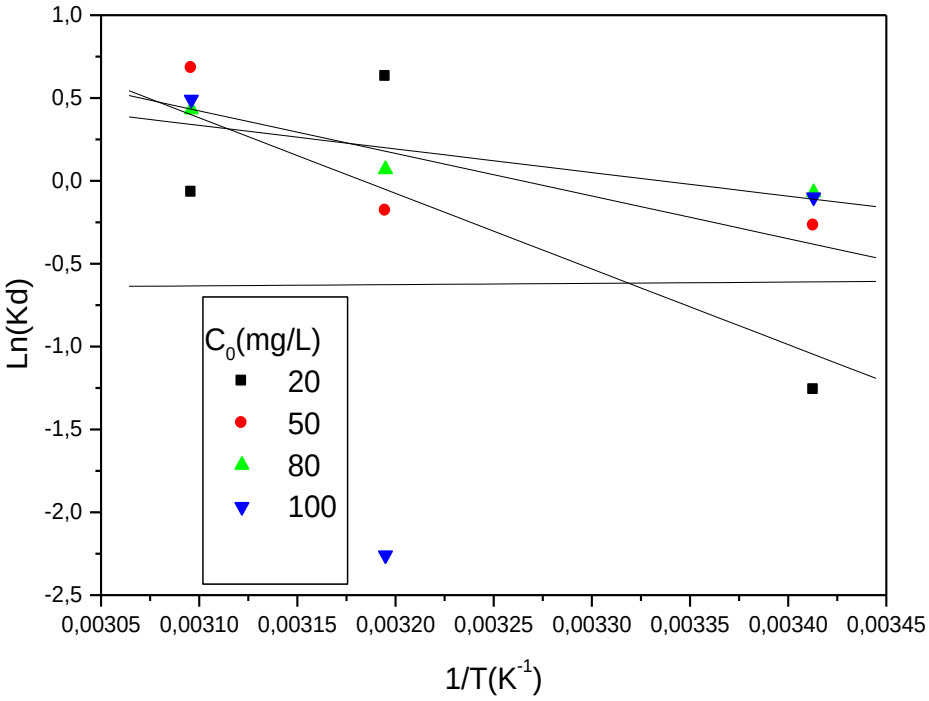



**Figure .13:** Influence de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de CTC/boue 3.

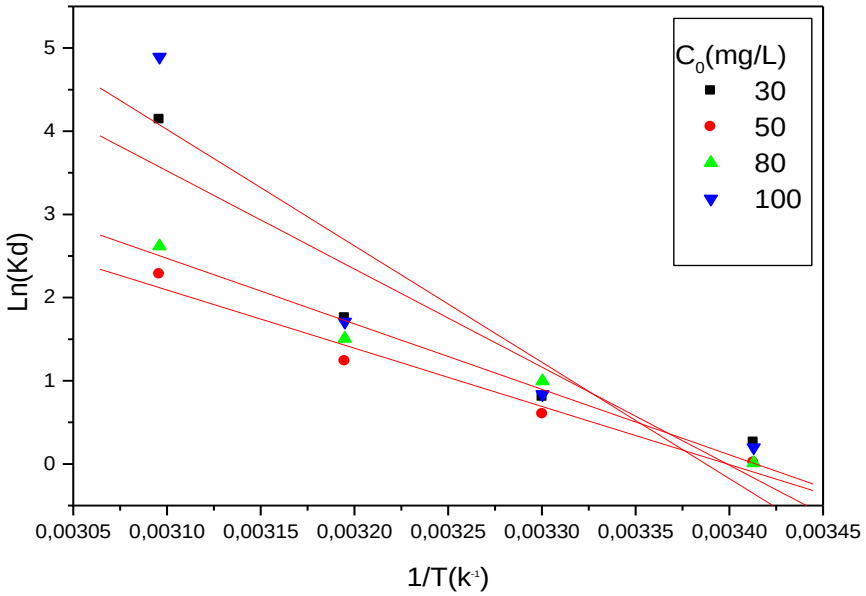



**Figure .14:** Influence de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de l'OTC/boue 3.

**Korean Chem. Eng. Res.,** 60(1), 80-85 (2022)
https://doi.org/10.9713/kcer.2022.60.1.80
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

# Eosin Biosorption from Aqueous Solution on Two Types of Activated Sludge

**Farsi Cherifa*, Cherifi Hakima*,† , Yous Radhia*, Hanini Salah* and Khalladi Razika****

**Laboratoire des Biomatériaux et des Phénomènes de Transferts LBMPT, Université de Médéa, Médéa, 26000, Algérie*
***Laboratoire des Matériaux et Environnement LME, Université de Médéa, Médéa, 26000, Algérie*
(Received 18 July 2021; Received in revised from 7 September 2021; Accepted 1 October 2021)

**Abstract** – In wastewater treatment processes huge quantities of sludge are produced continuously each year. This work investigated the reuse of two types of sludge as biosorbents of a toxic dye. The potential of granular and filamentous fungus dried sludge for the elimination of eosin from aqueous solution was studied in batch system. The effect of initial concentration and temperature was examined. Maximum uptake was observed at 100 mg $l^{-1}$ and 30 °C. The maximum removal rate was 92% for the granular sludge and 90% for the filamentous one. Equilibrium was attained after 30 min for the studied dye concentrations. The equilibrium uptake increased with the initial eosin concentration. The Freundlich and Langmuir adsorption models were also investigated. The reuse of disposed sludge as adsorbent could be a solution for the valorization of such dangerous waste to resolve two environmental problems at the same time.

Key words: Biosorption, Eosin Y, Wastewater, Activated sludge

## 1. Introduction

Removal of harmful substances from liquid effluents is one of the preoccupations at present. Huge quantities of dyes are used by different industries to improve the appearance of their products. Eosin Y is applied in many industries for dyeing leather, biological stain, printing and fluorescent pigment [1-3]. It is a heterocyclic dye attached to bromine atoms as shown on Fig. 1. Eosin Yellow is an anionic acid dye that belongs to fluorescein class. It is a red crystalline powder, highly water soluble dye used frequently in textile dyeing, ink manufacturing because of its vivid color [4-6].

This dye may cause severe health problems in different organs like kidney, liver, lungs and cornea. Also, eosin incites damage in gastrointestinal DNA, and its metabolites are also highly toxic and carcinogenic [7]. Therefore, this compound is not completely removed by conventional wastewater treatment systems, such as activated sludge processes, due to their high resistance to biodegradation [5,7].

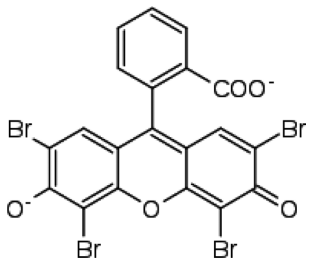



**Fig. 1.Chemical structure of eosin.**

Various techniques, such as chemical oxidation, froth flotation, adsorption and coagulation, have been applied for the removal of pollutants from wastewaters. Adsorption has the most potential due to its remarkable efficiency to remove a wide range of dangerous compounds [8].

It is a well-established method for treating industrial wastewaters, where the most used adsorbent is activated carbon [9]. However, its high cost makes it less economically practical as an adsorbent. Because of this, the use of cheap and efficient adsorbents for the elimination of dyes to substitute activated carbon is of great interest [10].

In sewage treatment processes huge quantities of sludge are produced continuously. In Algeria the estimated quantity of sludge produced in 2017 exceeded 90.000 tons per year [11]. Sludge disposal and carrying are becoming an economic and environmental concern. In this work, a solution to resolve this problem is proposed by the valorization of sludge used as biosorbent for the elimination of a toxic colorant. Using activated sludge as adsorbent represents a potential alternative to actual methods for wastewater treatment [12]. The micro-organism cell wall consisted essentially of a variety of organic compounds such as amino acids, lipids, chitin, could show a passive affinity towards reactive dyes [13]. Some studies have demonstrated that biomasses possess interesting adsorption properties for a variety of heavy metals, organics and dyes [5,14].

The toxic nature of eosin is still not quantified much but its high content in living systems has proved to be harmful. Many works have investigated the efficiency of low cost adsorbents to eliminate eosin, such as date palm seeds, goethite and their composite [6], rice husk [2], waste material of soya [7]. Compared to these materials, the present study proposes a lower cost adsorbent considered as harmful wastes for the environment: the sludge of wastewater processes used after a simple cleaning.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ha_cherifi@yahoo.fr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

This work focused on the ability of two dead sludge biomasses to remove this dye from aqueous solution. The effects of some parameters, namely time of contact, initial adsorbate concentration and temperature of the solution, on the adsorption of eosin on granular and filamentous biomasses were investigated. Kinetic study was performed to investigate the mechanism of the adsorption using the pseudo-first-order and pseudo-second-order models. Also, equilibrium isotherms of Freundlich and Langmuir were tested. The interaction of eosin with both adsorbents is described through isotherm assessments. The suitability of the isotherms equations on the adsorption data was compared using the regression coefficient.

## 2. Materials and Methods

### 2-1. Preparation of adsorbate solutions

Eosin dye, also known as Eosin Y, Eosin Yellowish, is a red crystalline powder, with a molecular weight 691.88 ($C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$). It was purchased from Merck (Germany) and used without any purification.

A stock solution (1 liter) of eosin was prepared by dissolving a known quantity of dye in distilled water. Further solutions of lower concentrations were prepared by diluting stock solution with distilled water. These solutions were used in biosorption experiments.

### 2-2. Preparation of biosorbents

Two types of sludge were used. The first is the granular dead biomass (A1) produced from the wastewater treatment system (STEP) directed by the National office of Cleansing (Office National d'Assainissement ONA) of Oued Lahrèche, Médéa, Algeria. It is the sludge from the domestic wastewater treatment processes. The second one is the filamentous fungus dead biomass (A2), produced from the industrial wastewater treatment system of Antibiotical Complex of Médéa (SAIDAL), Algeria. These biomasses were directly taken from their disposal. The morphology of the biomasses was examined by optical microscope (40 × magnifications) and given in Fig. 2. Infra-red spectroscopy analysis of these materials was carried out with a

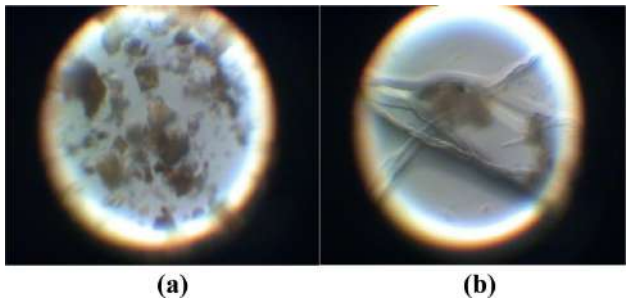



**Fig. 2. Optical microscope images (40 × magnification). (a) (A1) and (b) (A2).**

Shimadzu 8400S Fourier transform infrared FTIR spectrometer (Shimadzu, Europe).

The granular and the filamentous fungus sludge were cleaned by distilled water many times, and then centrifuged at 5000 rpm for 5 min till the absorbance of the supernatant approached that of water. After that, both materials were dried at 60 °C for 24 h, then milled and sieved through a 2 mm sieve.

Fig. 2(a) shows the dispersed particles of a heterogeneous size of the granular sludge (A1). However, on Fig. 2(b), the filamentous aspect of the (A2) sludge is obviously observed.

In general, *Basidiomycota* and *Ascomycota* were the dominant fungal communities detected in most activated sludge from the wastewater processes. The infra-red spectrum revealed the presence of similar functions on both biomasses' surface as illustrated on Fig. 3(a, b). Both of them gave sharp and strong absorption bands in the range 1033-1118.6 $cm^{-1}$, confirmed there by the presence of fatty acids and saccharides (C-O stretching vibration). Also, the occurrence of peaks at 1427 is an evidence of polyalcohol (O-H stretching) presence. The broad bands observed between 2858 and 3541 revealed the existence of proteins and peptides (N-H stretching vibration). The sharp peaks found at 1643 and 1620 for A1 and A2, respectively, are due to the conjugated bound C=C and amid functions. Whereas C-H found in benzene derivative are only found in granular sludge spectrum and confirmed by the peaks observed at 709 and 1797 $cm^{-1}$. The bands from 783 to 875 $cm^{-1}$, are characteristics for C-H bending

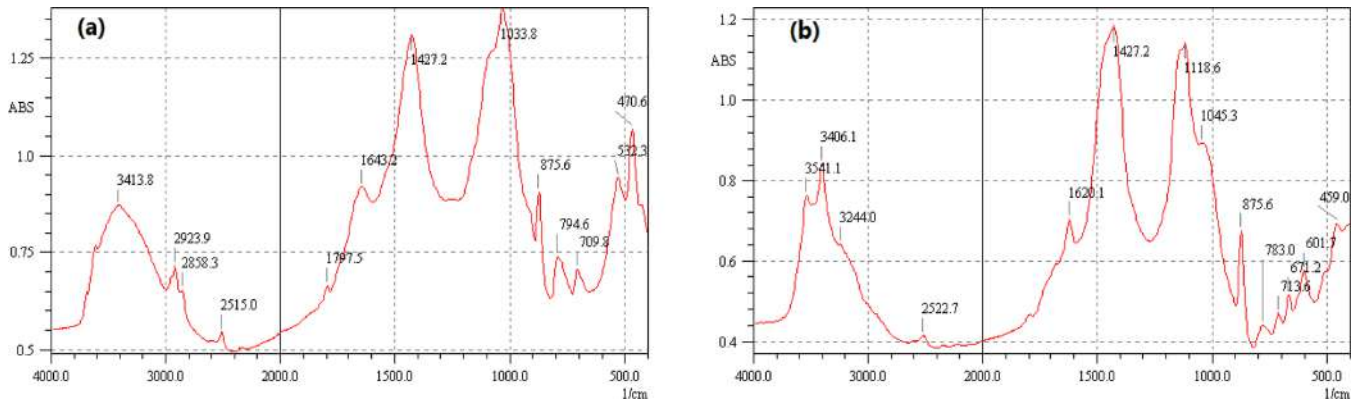



**Fig. 3. IR spectra of (a) (A1) and (b) (A2).**

in *di, tri or tetra*-substituted compounds. And the last analyzed region from 532 to 672 $cm^{-1}$ indicated the presence of halogenated molecules on the surface of both sludge.

### 2-3. Adsorption process

The adsorption isotherms were established by putting a series of Erlenmeyer flasks in a thermostatic bath under continuous stirring at 500 rpm. Each bottle contained a quantity of adsorbent (m) and a volume ($V$) of eosin solution of an identified concentration.

The concentration of eosin inside the supernatant solution had underwent an analysis by means of a UV (Shimadzu UV Mini-1240) spectrophotometer at a wavelength of an utmost absorbance of 515 nm.

The quantity adsorbed *per* unit mass of adsorbent ($q$) is given by Equation 1.

$$q = (C_0 - C)V/m \quad (1)$$

$q$: is the quantity adsorbed of Eosin Y at time *tper* gram of adsorbent (mg/g),

$C$: is the concentration of Eosin Y at time $t$ (mg/l),

$C_0$: is the initial concentration (mg/l),

$V$: is the solution volume (l), and $m$is the adsorbent mass (g).

The equation of isotherms of sorption is: $q$(mg/g) = f($C$(mg/l))

## 3. Results and Discussion

### 3-1. Influence of time and initial concentration

Influence of time and initial concentration is shown in Fig. 4. Experiments were realized for 120 minutes. It was found that the quantity of adsorbed eosin increased initially with time. Then it reached saturation at the equilibrium time. A large amount of dye was removed from the liquid during the first minutes of contact and equilibrium was established after 30 min for the two waste activated sludges.

The impact of the initial concentration on the removal of dye using the two waste activated sludges was examined. Two values

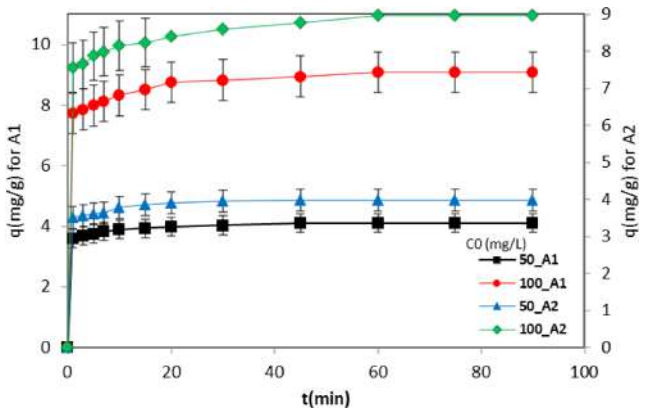



**Fig. 4. Influence of time and initial concentration (Relative standard deviation was less than 4.54% in all cases).**

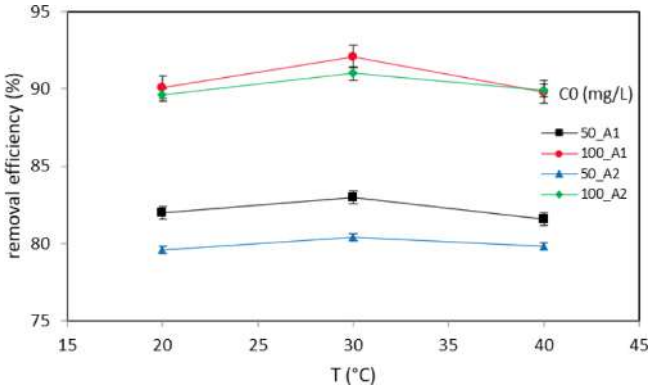



**Fig. 5. Influence of temperature.**

of $C_0$ (50 and 100 mg/l) were tested. The results show that q increases from 4.1 to 9.09 mg/g for A1 and from 3.98 to 8.96 mg/g for A2 with increasing initial eosin concentration from 50 to 100 mg/l. This increase may be due to important interactions between eosin and biomasses.

### 3-2. Influence of temperature

The effect of temperature on A1 and A2 efficiency was tested in the range of 30~40 °C at an initial eosin concentration of 20 mg/l and 100 mg/l. Fig. 5 demonstrates the negligible effect of temperature on the removal efficiency for both waste activated sludges. However, the removal efficiency for eosin was maximum at 30 °C and $C_0$ = 100 mg/las 92 % for activated sludge 1 and 90% for activated sludge 2. A similar observation was reported for the sorption of acid dye eosin onto date palm seeds, Goethite and their composite [6]. Furthermore, the negligible effect of temperature could be an indicator of the chemisorption phenomenon that could be confirmed later.

### 3-3. Kinetics of adsorption

The pseudo-first-order and the pseudo-second-order model were tested to examine the mechanism of the sorption process.

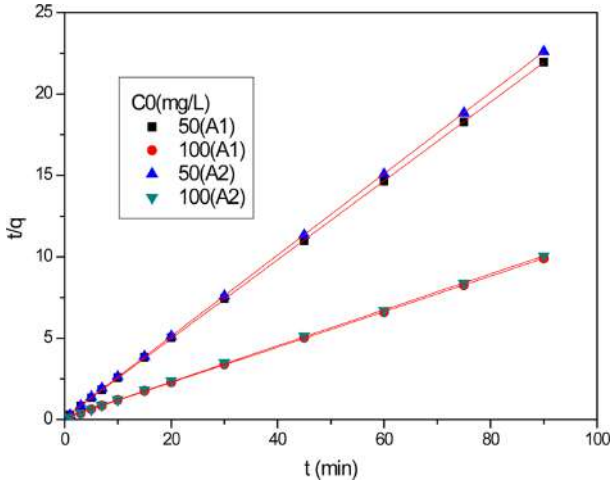



**Fig. 6. Pseudo-second order kinetic for adsorption of eosin on A1 and A2.**

**Table 1. Kinetic Parameters**

| Eosin/Biosorbent (A1, A2) | | First-order model | | | | Second-order model | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eosin/A1 $C_0$/mg/l | $q_{exp}$/mg/g | $q_{e,cal}$/mg/g | $k_1$/min$^{-1}$ | $R^2$ | SD | $q_{e,cal}$/mg/g | $k_2$/g/mg·min | $R^2$ | SD |
| 50 | 4.10 | 4.31 | 0.0239 | 0.572 | 1.495 | 4.12 | 0.46 | 0.999 | 0. 248 |
| 100 | 9.10 | 9.60 | 0.0314 | 0.479 | 2.560 | 9.18 | 0.13 | 0.999 | 0. 824 |
| Eosin/A2 $C_0$/mg/l | $q_{exp}$/mg/g | $q_{e,cal}$/mg/g | $k_1$/min$^{-1}$ | $R^2$ | SD | $q_{e,cal}$/mg/g | $k_2$/g/mg·min | $R^2$ | SD |
| 50 | 3.98 | 4.26 | 0.022 | 0.555 | 4.545 | 4.00 | 0.52 | 0.999 | 0.405 |
| 100 | 8.96 | 9.72 | 0.033 | 0.483 | 2.820 | 9.04 | 0.11 | 0.999 | 0.920 |

The equation of the first one was proposed by Lagergren and Svenska [15] as:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (2)$$

where $k_1$ (min$^{-1}$) is the rate constant of adsorption. $k_1$values (at 20 °C) are given in Table 1. It is observed from Table 1 that the pseudo-first-order model fits not well ($R^2 < 0.57$), pointing out the non-suitability of this model (Table 1).

The equation of pseudo-second order [16-17] is expressed as:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (3)$$

where $k_2$ (g/mg.min) is the rate constant of adsorption. The linear plot of $t/q_t$ *versus* $t$ at 20 °C, as demonstrated in Fig. 6 that $R^2$ values were superior than 0.99 for all eosin concentrations. The values of standard deviation (SD) and $R^2$ illustrated a good conformity of the experimental values with the theoretical $q_e$ values (Table 1).The pseudo-second-order model showed the best concordance with the experimental data compared to the pseudo-first-order model (Fig. 6 and Table 1).

### 3-4. Isotherm of adsorption

The isotherm of adsorption is featured by some parameters that tell about the sorption capacity and properties. These properties may also be utilized in comparing the capacity of adsorption of the adsorbent for various pollutants. Generally, isotherms are fitted with Freundlich and Langmuir models [18-19]. The sorption isotherm of eosin on dried biomass was examined by these two models based on the correlation coefficient $R^2$ values.

#### 3-4-1. Langmuir model

The Langmuir model supposes the presence of a limited amount of compulsory locations which are distributed in a steady way above the solid surface, presenting the same attraction for adsorption of a sole layer, without any interaction between the adsorbed species. The famous Langmuir expression [20] is given as follows:

$$q_e = \frac{Q_0 k C_e}{1 + kC_e} \quad (4)$$

where $Q_0$ (mg g$^{-1}$) is the maximum quantity of Eosin Y for each gram of A1/or A2 biomasses to shape one layer on the surface at maximum equilibrium concentration $C_e$, $q_e$ is the adsorbed quantity of Eosin Y *per* gram of adsorbent at equilibrium (mg/g), $k$(l/mg). This constant reflects the affinity of the binding sites. The presentation of $1/q_e$ *versus* $1/C_e$ shows a straight curve of slope $1/kQ_0$ and an intercept $1/Q_0$. The $R^2$ value of 0.99 demonstrates that the adsorption results of Eosin Y onto dried biomass at 20 °C fitted well the Langmuir isotherm model. The Langmuir constants $k$ and $Q_0$ were calculated from Eq. (2), the obtained values are given in Table 2.

#### 3-4-2. Freundlich model

It is an empirical model founded on the sorption on a heterogeneous surface signifying that binding sites are not similar and/or independent [21].

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (5)$$

where $k_f$ and $n_f$ are Freundlich parameters correlated with the adsorption capacity and adsorption intensity, respectively.

A value for $1/n_f$ less than one points out the Langmuir isotherm, while $1/n_f$higher than one indicates the cooperative sorption [22]. The plot of $\ln q_e$ *versus* $\ln C_e$ gives a direct line with slope of $1/n_f$ with value of 0.63-0.80, showing a normal Langmuir isotherm. Freundlich constants $k_f$ and $n_f$ were also calculated and are listed in Table 2.

From Table 2, the Langmuir model gave the best fit with the highest $R^2$ value at 20 °C temperature compared to the Freundlich model. Comparison of the experimental data with Langmuir isotherm showed the identical nature of biomass surface. The outcomes also confirmed the formation of single-layer coverage of eosin by molecules at the external surface of biomass. A similar observation was given by the sorption of methyl orange

**Table 2. Constants of isotherm models**

| $T$/°C | Isotherm Langmuir model | | | Isotherm Freundlich model | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | $Q_0$ mg/g | K l/mg | $R^2$ | $k_f$ (mg/g(l/mg)$^{1/n}$) | $1/n_f$ | $R^2$ |
| A1 | 9.174 | 0.184 | 0.999 | 10.23 | 0.047 | 0.998 |
| A2 | 7.806 | 1.212 | 0.996 | 11.97 | 0.126 | 0.995 |

onto NiO and CuO nanoparticles [23] and Blue 56 on activated carbon obtained from *Cordia myxa* [24]. So, based on the temperature effect results and according to the single-layer bonding formation, this adsorption could be a chemical process driven by the possible interactions between the existing functions in the biomasses and the eosin molecules.

## 4. Comparison with Some Adsorbents Reported in the Literature

According to Wang (2006) [25] Eosin Y biosorption onto raw anaerobic sludge was very low (2.4 mg/g). However, for other biosorbents, it was found that the maximum uptake values were 0.29 mg/g for raw date palm seeds, 27.69 mg/g for goethite and 30.19 mg/g for composite COM)[6]. Note that the sewage sludge was mostly used after carbonization or chemical treatment for the adsorption of metals and organic substances. So, without any further treatment, neither thermal nor chemical, both studied sludge A1 and A2, exhibited good adsorptive performance with low cost (9.09 mg/g for A1 and 8.96 mg/g for A2).

## 5. Conclusion

The effect of temperature and initial eosin concentration on the batch adsorption of Eosin Y on two different samples of waste activated biomasses, granular and filamentous fungus sludge, was studied. The maximum uptake increased with the initial eosin concentration. The maximum eosin adsorption capacity was obtained at 30 °C, for both activated sludges. The experimental results were analyzed by Freundlich and Langmuir isotherms. The adsorption isotherm corresponding to these biomasses (A1 and A2) follows significantly the Langmuir model. Furthermore, the pseudo-second-order provided the best correlation of the experimental data compared to the pseudo-first-order model. The present work demonstrates the double benefit of the reuse or the recycle of the biomasses originating from urban and industrial wastewater processes for the elimination of a toxic dye.

## References


1. Chatterjee, S., Chatterjee, Sa., Chatterjee, B. P., Das, A.R. and Guha, A. K., "Adsorption of a Model Anionic Dye, Eosin Y, from Aqueous Solution by Chitosan Hydrobeads," *J. Colloid. Interface Sci.*, **288**(1), 30-35(2005).
2. Arafah, M., Zakir, M. and Raya, I., "Kinetics and Thermodynamics Study of Eosin Adsorption on Rice Husk Based Activated Carbon under Sonication," *Indonesia Chimica Acta*, **7**(1), (2014).
3. Ansari, R. and Mosayebzadeh, Z., "Removal of Eosin Y, an Anionic Dye, from Aqueous Solutions using Conducting Electroactive Polymers," *Iran Polym. J.,* **19**(7), 541-551(2010).
4. Kant, R., "Adsorption of Dye Eosin from an Aqueous Solution on Two Different Samples of Activated Carbon by Static Batch Method," *J. Water Res. Prot*., **4**, 93-98(2012).
5. Huanga, X.-Y., Binb, J.-P., Buc, H.-T., Jianga, G.-B. and Zengd, M.-H., "Removal of Anionic Dye Eosin Y from Aqueous Solution Using Ethylenediamine Modified Chitosan," *Carbohydr. Polym*., **84**, 1350-1356(2011).
6. Abdus-Salam, N., AbiolaIkudayisi-Ugbe, V. and Ugbe, F. A., "Adsorption Studies of Acid Dye - Eosin Yellow on Date Palm Seeds, Goethite and Their Composite," *Chem. Data Collect*., **31**, 100626(2021).
7. Mittal, A., Jhare, D. and Mittal, J., "Adsorption of Hazardous Dye Eosin Yellow from Aqueous Solution onto Waste Material De-Oiled Soya: Isotherm, Kinetics and Bulk Removal," *J. Mol. Liq*., **179**, 133-140(2013).
8. Selmani, F., Cherifi, H., Hanini, S. and Khalladi, R., "Competitive Adsorption of Dyes on Activated Carbon Prepared from Vegetable Fibers," *Fresenius Environ. Bullet*., **28**(6), 4598(2019).
9. Fukahori, S., Fujiwara, T., Ito, R. and Funamizu, N., "pH-Dependent Adsorption of Sulfa Drugs on High Silica Zeolite: Modeling and Kinetic Study," *Desalination*, **275**, 237-242(2011).
10. Mittal, A., Krishnan, L. and Gupta, V. K., "Use of Waste Materials-Bottom Ash and De-Oiled Soya, as Potential Adsorbents for the Removal of Amaranth from Aqueous Solutions," *J. Hazard. Mater.*, **117**, 171-178(2005).
11. https://www.aps.dz/regions/70454-region-ouest-des-campagnes-d-information-sur-l-utilisation-des-boues-issues-des-step-dans-l-agriculture, Région ouest: des campagnes d'information sur l'utilisation des boues issues des STEP dans l'agriculture, February 27/2018.
12. Cherifi, H., Djezar, S., Korichi, A., Nekkache, K. and Messahel, H., "Biosorption of Methylene Blue by Activated Sludge," *Desalin. Water Treat*., **57**, 10-14(2016).
13. Yous, R., Mohellebi, F., Cherifi, H. and Amrane, A., "Competitive Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions Onto *Streptomyces Rimosus*," *Korean J. Chem. Eng*., **35**(4), 890-899(2018).
14. Ahluwalia, S. S. and Goyal, D., "Microbial and Plant Derived Biomass for Removal of Heavy Metals from Wastewater," *Biores. Technol*., **98**, 2243-2257(2007).
15. Langergren, S. and Svenska Zur, B. K., "Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloesterstoffe," *Veternskapsakad Handlingar*, **24**, 1-39(1898).
16. Ho, Y. S. and Mac Kay, G., "Pseudo-second Order Model for Sorption Process," *Proc. Biochem*., **34**, 451-465(1999).
17. Aksu, Z., "Equilibrium and Kinetics Modelling of Cadmium (II) Biosorption by *C. vulgaris* in Batch System: Effect of Temperature," *Sep. Purif. Technol*., **21**, 285-294(2001).
18. Yous, R., Cherifi, H. and Khalladi, R., "Comparative Mass Transfer Study of Basic and Acid Magenta Adsorption onto Natural Clay," *Indones. J. Chem*., **19**(4), 1031-1042(2019).
19. Jiang, L., Wen, Y., Zhu, Z., Liu, X. and Shao, W., "A Double Cross-linked Strategy to Construct Graphene Aerogels with Highly Efficient Methylene Blue Adsorption Performance," *Chemosphere*, **265**, 129-169(2021).
20. Langmuir, I., "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc*., **40**, 1361-1368(1918).
21. Freundlich, H., Adsorption in Solution, *J. Phys. Chem*., **40**, 1361-1368(1906).
22. Smith, J. M., Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore (1981).

23. Darwish, A. A. A., Rashad, M., AL-Aoh, H. A., "Methyl Orange Adsorption Comparison on Nanoparticles: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamic Studies," *Dyes Pigm*., **160**, 563-571(2019).
24. Kılıç, M. and Janabi, A. S. K., "Investigation of Dyes Adsorption with Activated Carbon Obtained from *Cordia myxa*," *Bilge Int. J. Sci. Technol. Res*., **1**(2), 87-104(2017).
25. Wang, Y., Yang, M., Quan-Bao, Z. and Han-Qing, Y., "Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Dye Biosorption by Anaerobic Sludge," *Sep. Purif. Technol*., **50**, 1-7(2006).

**Authors**

**Farsi Cherifa:** Ph.D, Biomaterials and Transport Phenomena Laboratory, University of Medea, Medea 26000 Algeria, farsi_magistr@yahoo.com
**Cherifi Hakima:** Ph.D., professor, Biomaterials and Transport Phenomena Laboratory, University of Medea, Medea 26000 Algeria, ha_cherifi@yahoo.fr
**Yous Radhia:** Ph.D., Biomaterials and Transport Phenomena Laboratory, University of Medea, Medea 26000 Algeria, radia_yr@yahoo.fr
**Hanini Salah:** Ph.D., professor, Biomaterials and Transport Phenomena Laboratory, University of Medea, Medea 26000 Algeria, s_hanini2002@yahoo.fr
**Khalladi Razika:** Ph.D., Materials and Environment Laboratory LME, University of Medea, Medea 26000 Algeria, r_khalladi@yahoo.fr