



Université de Constantine 3 Salah Boubnider
Faculté de Génie des Procédés
Département Génie de L'environnement

N° de série :

N° d'ordre :

**ETUDE EXPERIMENTALE DE LA BIO-ADSORPTION SELECTIVE
EN COLONNE (LIT FIXE) ET EN BATCH, POUR L'ELIMINATION
DES COLORANTS PRESENTS DANS LES EFFLUENTS
INDUSTRIELS, ET VALORISATION DE RESIDUS DU PROCEDE**

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat Troisième cycle en Génie des Procédés
Option : Génie de L'environnement

Par

Zakaria LAGGOUN

Devant le Jury Composé de :

Salim BOUSBA	Président	Professeur	Université Constantine 3
Amel KHALFAOUI	Directrice	Professeur	Université Constantine 3
Mounira KOLLI	Examinatrice	MCA	Université Constantine 3
Nabil BOUGDAH	Examineur	Professeur	Université 20 Aout 1955
Amel ALOUI	Examinatrice	MCA	ENSET Skikda
Fatiha BENMAHDI	Examinatrice	MCA	Université Batna 1
Ouahida LOUAER	Invitée	Professeur	Université Constantine 3

Année Universitaire
2024-2025

TABLE DE MATIERE

	Page
LISTE DE FIGURES	i
LISTE DES TABLEAUX	v
LISTE DES ABBREVIATIONS.....	vii
RESUME.....	ix
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
Partie A : Pollution aquatique par les colorants	4
Introduction	4
A.1 Généralité sur la Pollution.....	4
A.1.1 Définition.....	4
A.1.2 Types de pollution	4
A.2 Catégories de polluants	5
A.2.1 Polluants naturels.....	5
A.2.2 Polluants artificiels	5
A.3 Les colorants	6
A.3.1 Historique des colorants	6
A.3.2 Définition d'un colorant	7
A.3.3 Propriétés physico-chimique des colorants	8
A.3.4 Classification des colorants	8
A.4 Règlementation et norme	12
A.5 Procèdes de traitement des rejets colorés.....	12
A.5.1 Traitements physiques	13
A.5.2 Traitements chimiques.....	13
A.5.3 Traitements biologiques	13
A.6 Impact des colorants sur l'homme et l'environnement	15
A.6.1 Impact sur l'environnement.....	15
A.6.2 Impact sur la santé humain	16
Conclusion.....	16
Parie B: Procède d'adsorption (mode Batch et en continue).....	17
Introduction	17
B.1 Adsorption en Batch (discontinue).....	17
B.1.1 Définition de l'adsorption.....	17
B.1.2 Les types d'adsorption.....	19
B.1.3 Descriptions de mécanismes d'adsorption	19
B.1.4 Les facteurs influençant l'adsorption	20
B.1.5 Les critères de sélection de l'adsorbant	21
B.1.6 Classification des adsorbants.....	21
B.1.7 Isothermes d'adsorption	22
B.1.8 Modèles isothermes d'adsorption.....	25

B.1.9	Modèles cinétiques	27
B.2	Adsorption sur colonne (adsorption en continue)	27
B.2.1	Classification des colonnes d'adsorption a lit fixe	27
B.2.2	Avantages et inconvénients de l'adsorption sur colonne.....	29
B.2.3	Approche d'adsorption sur colonne à lit fixe	30
B.2.4	Analyse mathématique de la courbe de percée.....	32
B.2.5	Modélisation de la cinétique d'adsorption sur colonne a lit fixe.....	33
B.3	Travaux réalisés dans le domaine d'adsorption (en batch et en colonne).....	34
B.3.1	Adsorption des colorants en Batch	34
B.3.2	Adsorption en batch par les coquillages de coque.....	38
B.3.3	Adsorption sur colonne par les coquillages de coque.....	43
	Conclusion.....	43
	Partie C: Généralité sur les plan d'expérience.....	45
	Introduction	45
C.1	Présentation de plan d'expérience.....	45
C.2	Démarche de plan d'expérience	45
C.3	Les avantages de plan d'expérience	46
C.4	Les types de plan d'expérience	46
C.4.1	Plan de criblage	46
C.4.2	Plan d'optimisation.....	46
C.4.3	Plan de mélange.....	46
C.5	Les plans d'expériences les plus applicable	46
C.5.1	Plan Factoriel.....	46
C.5.2	Méthodologie de surface de réponse	47
C.6	Analyse du plan de surface.....	49
C.6.1	Analyse mathématique	49
C.6.2	Analyse statistique du modèle	49
C.6.3	Analyse graphique	51
C.7	Logiciels de plan d'expériences	51
	Conclusion.....	51

CHAPITRE II

	METHODES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES	52
	Introduction.....	52
2.1	Sélection et préparation du bio-adsorbant	52
2.1.1	Sélection du bio-adsorbant.....	52
2.1.2	Préparation du bio-adsorbant	53
2.2	Technique de caractérisations du bio-adsorbant	54
2.2.1	Caractérisation physico-chimique	54
2.2.2	Caractérisation morphologique et structurale	55
2.3	Procédures et protocoles expérimentaux	56
2.3.1	Méthode d'analyse des solutions colorées	56
a.	Réactifs colorés	56
b.	Préparation des solutions colorées	57
c.	Principe de la spectroscopie UV-visible	57
d.	Détermination de la longueur d'onde maximale	58
e.	Courbe d'étalonnage	58

2.3.2	Protocoles expérimentaux	60
a.	Processus de bio-adsorption des colorants en batch (discontinue)	60
b.	Etude de la sélectivité des colorants en Batch.....	60
c.	Modélisation et optimisation du processus de bio-adsorption par plan d'expérience.....	61
d.	Application du procédé de bio-adsorption au traitement d'un effluent réel de textile	62
e.	Processus de bio-adsorption des colorants en colonne à lit fixe	63
f.	Valorisation des résidus restants dans le domaine de cimenterie.....	63

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS DU BIOADSORBANT	65
Introduction.....	65
3.1 Caractérisations de bio-adsorbant.....	65
3.1.1 Caractérisations physico-chimiques du bio-adsorbant.....	65
3.1.2 Caractérisations morphologiques et texturales.....	66
a. Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	66
b. Analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	67
c. Analyse de Diffraction des rayons X (DRX)	70
d. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	70
e. Analyse de Rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	72
f. Analyse par BET (Brunauer – Emmet – Teller)	74
Conclusion	76

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DESCUSION.....	77
4.1 Bio-adsorption sélective en batch des colorants de textile	77
4.1.1 Etude paramétrique de la bio-adsorption sélective en batch	77
a. Effet du temps de contact	77
b. Effet du rapport solide liquide.....	78
c. Effet de la concentration initiale	80
d. Effet du pH	84
e. Effet de l'agitation.....	86
4.1.2 Etude cinétique de la bio-adsorption.....	88
a. Modèle de Lagergren (Pseudo premier ordre).....	88
b. Modèle de Blanchard (Pseudo deuxième ordre)	90
4.1.3 Mécanisme d'adsorption	92
a. Modèle de Weber et Morris	92
b. Modèle Boyd	95
4.1.4 Isothermes d'adsorption	95
a. Modèle de Langmuir	96
b. Modèle de Freundlich.....	101
c. Modèle de Temkin	102
d. Modèle Dubinin Radushkovich (D-R)	103
e. Modèle d'Elovich.....	104
f. Modèle BET	105

4.1.5	Etude thermodynamique	108
4.1.6	Etude la sélectivité	110
a.	Sélectivité de système binaire (RD 81 + VC-H3G) et (RT + VC-H3G)	111
b.	Sélectivité par le critère de masse Molaire.....	113
4.2	Modélisation et optimisation du processus de la bio-adsorption par plan d'expérience Box Behnken	113
4.2.1	Etude de la bio-adsorption de colorant Rouge direct 81	113
a.	Domaine d'étude	113
b.	Conception du plan Box-Behnken	114
c.	Modèle mathématique	115
d.	Analyse statistique et validation du modèle	115
e.	Analyse graphique du modèle	117
f.	Optimisation	118
4.2.2	Etude de la sélectivité des colorants de textile Par plan Box Behnken.....	120
a.	Critère de sélection et domaine d'étude	120
b.	Conception du plan Box Behnken.....	120
c.	Modèle mathématique	120
d.	Analyse statistique de modèle	121
e.	Analyse graphique de modèle	122
f.	Optimisation	127
g.	Etude de la sélectivité.....	128
4.3	L'application du bio-adsorbant (coquille de coque) sur un effluent de textile réel.....	129
4.4	Bio-adsorption sélective en colonne à lit fixe.....	130
4.4.1	Paramètres influençant la bio-adsorption dynamique d'un mélange binaire	130
a.	Effet de la hauteur du lit.....	130
b.	Effet du débit d'alimentation.....	131
c.	Effet de la concentration initiale de l'effluent.....	132
4.4.2	Etude de la sélectivité d'un mélange binaire dans la bio-adsorption en colonne	133
4.4.3	Modélisation de la bio-adsorption dynamique d'un mélange binaire	137
a.	Modèle de Thomas	137
b.	Modèle de Yoon-Nelson	139
c.	Modèle Adam Bohart	141
d.	Modèle de durée d'Entretien de la Profondeur du Lit (BDST)	143
4.4.4	Comparaison entre la bio-adsorption dynamique des systèmes mono-soluté et multi soluté (système binaire)	144
4.5	Valorisation des résidus restants dans le domaine de cimenterie	146
4.5.1	Etapas de fabrication de matière première (clinker)	146
4.5.2	Analyse du calcaire CICA et du résidu contaminé par les colorants dans le procédé de bio-adsorption dynamique	146
a.	Titre chimique (TH) et perte au feu (PAF)	146
b.	Compositions chimiques (méthode classique)	147
4.5.3	Analyse de clinker	147
a.	Compositions chimique (méthode classique).....	147
b.	Composition potentielle	148
CONCLUSION GENERALE		149



Nom et Prénom : Zakaria LAGGOUN

Titre : Etude Expérimentale de la Bio-Adsorption Sélective en Colonne (lit fixe) et en Batch pour L'élimination des Colorants Présent dans les Effluents Industriels, et Valorisation des Résidus du Procédé

Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat Troisième cycle en Génie des Procédés, Option : Génie de L'Environnement.

RESUME

Cette thèse a pour objectif d'explorer l'utilisation d'un nouveau bio-adsorbant marin, à savoir les coquilles de coque, à l'état brut, dans le processus de bio-adsorption, pour dépolluer les rejets colorés et réduire au maximum la teneur en colorants présents dans les effluents industriels, comme le Rouge Direct 81 (RD 81), le Rouge Terasil (RT) et le Vert Cibacron H3G (VC-H3G).

Différentes caractérisations ont été appliquées pour évaluer les propriétés physico-chimiques (pH_{pzc} , taux d'humidité, taux de cendre, densité apparente, indice de gonflement) et morphologiques (FTIR, DRX, ATG-DSC, MEB-EDX, BET) du biomatériau (CC) avant et après bio-adsorption. La bio-adsorption des colorants en batch est efficace ($R \approx 100\%$) dans les conditions expérimentales suivantes : temps de contact = 60 min, dose = 10 g/L, $C_0 = 10$ mg/L, température = 22 °C, vitesse d'agitation = 300 rpm et pH très acide ($pH = 2$) pour les colorants RD 81, RT et VC-H3G. D'après l'étude cinétique, le modèle de pseudo-deuxième ordre est le modèle le plus couramment utilisé pour prédire la cinétique de bio-adsorption des colorants. De plus, l'étude de l'équilibre du processus de bio-adsorption à partir de différents isothermes montre que le modèle de Langmuir est le plus favorable pour prédire le processus de bio-adsorption. Dans la gamme de température étudiée, une étude thermodynamique sur les trois colorants a été effectuée pour évaluer le processus de bio-adsorption énergétiquement. L'analyse de la sélectivité des colorants au pH de 6,04, dans un système simple, démontre que le colorant VC-H3G est plus sélectif que RT et RD 81. En outre, le colorant VC-H3G présente une plus grande sélectivité sur le CC que le RT lors du contact [6–45 min] pour le système binaire (RT + VC-H3G). De plus, le VC-H3G présente une plus grande sélectivité que le RD 81 dans la plage [6–20 min]. L'optimisation et la modélisation du processus de bio-adsorption du colorant RD 81 par plan Box-Behnken ont été menées en fonction de trois paramètres : la concentration initiale, la dose de bio-adsorbant et le pH. L'application expérimentale a mis en évidence un taux d'élimination remarquable du RD 81 ($R = 93\%$) dans les conditions optimales prédites suivantes : $C_0 = 10$ mg/L, $r = 10$ g/L et $pH = 2$. La sélectivité des colorants a été examinée en utilisant le plan Box-Behnken, modifiant la durée de contact, la quantité de bio-adsorbant et la variété de colorant. Les données suggèrent que le colorant RT ($R = 94,79\%$) présente une sélectivité supérieure à celle du RD 81 ($R = 90,39\%$) et du VC-H 3G ($R = 79,28\%$) dans les conditions optimales prédites suivantes : $t_{contact} = 60$ minutes, $m = 11.7$ g/L et $C_{omélange} = 10$ mg/L. L'application du support solide (CC) sur le rejet de textile de l'EATIT-Batna entraîne une diminution de la turbidité de 70 % pour un rapport solide-liquide égal à 20 g/L.

Les essais de procédé de bio-adsorption sélective en colonne à lit fixe d'un mélange binaire (RD 81 + VC-H3G) ont été réalisés sous l'effet des paramètres suivants : hauteur du lit, débit d'alimentation et concentration initiale des colorants dans le mélange binaire. L'étude cinétique montre que les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson sont capables de prédire la cinétique de bio-adsorption du mélange binaire (RD 81 + VC-H3G). Aussi, le modèle de BDST est capable de prédire l'effet de la hauteur du lit. La comparaison entre la bio-adsorption en continu dans le système mono-soluté (simple) et le système multi-soluté (binaire) indique que le colorant VC-H3G a été adsorbé plus efficacement dans le système simple que dans le système binaire. Cependant, il y a un faible accroissement de la capacité d'adsorption du colorant RD 81 dans le système binaire par rapport au système simple.

Les résultats des tests de valorisation des résidus de bio-adsorption dynamique indiquent qu'il est possible d'utiliser ces résidus comme matière principale pour la production de clinker (ciment brut)

Mots clés : Bio-adsorption; colorants; sélectivité; Batch, Colonne ; Méthodologie des surfaces de réponses (MSR); Valorisation.

Directrice de thèse : Amel KHALFAOUI, Université Salah Bounider Constantine 3

Année Universitaire : 2024/2025