



N° Ref :.....

Centre Universitaire Abdelhafid Boussouf-Mila
Institut des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Nature et de la Vie
Mémoire préparé En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Biochimie appliquée

Thème :

***Etude comparatif entre l'élimination chimique et biologique d'un
polluant organique (méthyl orange) en milieu aquatique***

Présenté par :

- *DERGHAMI KHAOULA*
- *CHABANE MANAL*
- *DRADA DHIKRA*

Devant le jury composé de :

- | | | |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------|
| ➤ Dr DERBOUCHE HILAL | (MAA) Centre Universitaire de Mila | Présidente |
| ➤ Mr KENOUCHE SALAH | (MCB) Centre Universitaire de Mila | Examineur |
| ➤ Mr KHENNAOUI BADIS | (MCA) Centre Universitaire de Mila | Promoteur |

Année Universitaire: 2022/2023

Remerciement

*Nous tenons à remercier avant tous <الله> le tout puissant qui nous a donné la
Santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.*

*Un remerciement exceptionnel à notre encadreur **KHENNAOUI BADIS**
d'avoir accepté la charge de cette mémoire.*

Nous tenons aussi à exprimer toutes notre gratitude aux membres du jury

DERBOUCHE HILAL, KENOUCHE SALAH

Pour avoir accepté d'évaluer et de juger notre travail.

*Nous n'oublions pas de dire un grand merci à toutes les personnes, qui ont contribué
de près ou de loin à l'enrichissement de notre formation et à notre épanouissement
intellectuel.*



DEDICACE

À MES CHÈRES PARENTS : MOHAMMED et MALIKA.B

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération Pour les sacrifices que vous avez consenti mon instruction et mon bien être.

A mes frères : DJIHAD et MOUKIM

A mon unique petite sœur : HIDAYA

A : ALBA

A mes chers amis.

A tous ceux qui me sont chers.

Sans oublier mes collègues DHIKRA et MANAL qui ont fait un long parcours scolaire.

KHAOULA



DEDICACE

Tout d'abord, je remercie Dieu pour son succès dans l'achèvement de ce travail

Je dédie le fruit de cet effort à celle qui m'a nourri de sa gentillesse, aux personnes que j'aime le plus dans mon cœur

*A ma mère : **Louiza.M***

A celui qui m'a bien élevé

*Mon père : **Mohammed***

A mes chers frères et sœurs

*A mon fiancé : **Oussama.B***

A tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours académique

*A mes amis qui ont participé à ce travail **Khaoula, Dhikra***

MANAL



DEDICACE

*Avant tout je remercie Dieu qui m'a donné la puissance, la
Santé, la volonté et le courage pour achever ce travail*

Je dédie ce modeste travail :

A la source de la gentillesse et de la tendresse,

A la femme la plus précieuse de l'univers,

*Chère maman : **Noura.R***

A celui qui cherchait ma stabilité et ma réussite

A mon soutien

À la personne que je chéris chaque jour

*Et que je suis de plus en plus reconnaissante de faire partie de Papa :
Djamal*

A qui j'ai gagné en cadeau du Très Miséricordieux,

*Ma chère sœur : **IMANE***

*Mes frères : **MOHAMMED** et **YAHIA***

A tous les membres de ma famille

A tous mes amis

*A tous ceux qui ont un titre : **DRADA** et **RAHAB***

Sans oublier mes amis qui m'ont accompagné dans ce travail

KHAOULA** et **MANACE

DHIKRA

Liste des Tableaux

<i>Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes</i>	<i>7</i>
<i>Tableau I-2 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique..</i>	<i>16</i>
<i>Tableau I-3 : Classification de DUBININ 1960</i>	<i>30</i>
<i>Tableau I-4 : La position systématique d'Aspergillus niger</i>	<i>36</i>
<i>Tableau II-1 : Les réactifs et le matériel utilisés.....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau II-2 : Propriétés chimiques et physiques de Méthyle Orange</i>	<i>46</i>
<i>Tableau III-1 : Composition chimique de l'argile naturelle R1 obtenue par la fluorescence X</i>	<i>48</i>
<i>Tableau III-2 : Composition chimique de l'argile naturelle R2 obtenue par la fluorescence X</i>	<i>52</i>

Liste des Figures

<i>Figure I-1 : Structure de colorant azoïque</i>	8
<i>Figure I-2 : Structure des colorants anthraquinoniques</i>	8
<i>Figure I-3 : Structure des colorants indigoïdes</i>	8
<i>Figure I-4 : Structure des colorants xanthènes</i>	9
<i>Figure I-5 : Structure des colorants phtalocyanines</i>	9
<i>Figure I-6 : Structure des colorants nitro</i>	9
<i>Figure I-7 : Structure des colorants triphénylméthanés</i>	10
<i>Figure I-8 : Structure de rouge congo</i>	10
<i>Figure I-9 : Structure de bleu de capri</i>	11
<i>Figure I-10 : Structure de colorant de cuve</i>	11
<i>Figure I-11 : Structure des colorants directs</i>	11
<i>Figure I-12 : Structure des colorants mordant</i>	12
<i>Figure I-13 : Méthyle orange</i>	13
<i>Figure I-14 : Les termes de base sur l'adsorption</i>	14
<i>Figure I-15 : Schéma de l'adsorption physique</i>	15
<i>Figure I-16 : Différentes étapes de la cinétique d'adsorption</i>	17
<i>Figure I-17 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles</i>	19
<i>Figure I-18 : Représentation d'un phénomène adsorption et désorption</i>	20
<i>Figure I-19 : Couches tétraédriques et octaédriques</i>	24
<i>Figure I-20 : La couche tétraédrique se combine avec la couche octaédrique</i>	24
<i>Figure I-21 : Représentation schématique d'un feuillet d'argile T-O-T</i>	25
<i>Figure I-22 : Charbon actif en poudre</i>	27
<i>Figure I-23 : Charbon actif en grains</i>	28
<i>Figure I-24 : Charbon actif en extrudé</i>	28
<i>Figure I-25 : Structure de charbon actif</i>	29

<i>Figure I-26 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif</i>	31
<i>Figure I-27 : Fonctionnalités de surface d'un carbone activé</i>	32
<i>Figure I-28 : Schéma du champignon genre "Aspergillus"</i>	36
<i>Figure I-29 : Aspect microscopique d'Aspergillus niger</i>	37
<i>Figure I-30 : Culture de 7 jours sur gélose au malt à 25°C</i>	38
<i>Figure I-31 : Aspect macroscopique d'Aspergillus niger</i>	38
<i>Figure II-1 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg</i>	41
<i>Figure II-2 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière</i>	41
<i>Figure II-3 : La loi de Beer Lambert</i>	44
<i>Figure III-1 : Argile R1</i>	48
<i>Figure III-2 : Diffractogramme RX d'argile R1</i>	49
<i>Figure III-3 : Image MEB d'argile R1(A : avant l'adsorption, B : après l'adsorption)</i>	50
<i>Figure III-4 : Spectre EDS et pourcentages atomiques et massiques des éléments d'argile R1</i>	50
<i>Figure III-5 : Argile R2</i>	51
<i>Figure III-6 : Diffractogramme RX d'argile R2</i>	53
<i>Figure III-7 : Image MEB d'argile R2</i>	54
<i>Figure III-8 : Spectre EDS et pourcentages atomiques et massiques des éléments d'argile R2</i>	54
<i>Figure III-9 : Balance Analytique</i>	55
<i>Figure III-10 : Solutions mère (MO)</i>	55
<i>Figure III-11 : Balayage spectral de la solution de Méthyl Orange</i>	56
<i>Figure III-12 : Image de la spectroscopie UV-Vis de Type (JENWAY 6850)</i>	57
<i>Figure III-13 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange</i>	57
<i>Figure III-14 : Cinétique d'adsorption du MO</i>	58

Figure III-15 : Effet de la masse d'argile R1 et R2 sur la cinétique d'adsorption de méthyl orange [MO]= 10 – 5 mol/L.....	59
Figure III-16 : Effet de la masse de charbon actif sur la cinétique d'adsorption de méthyl orange [MO]= 10 – 5 mol/L.....	60
Figure III-17 : Influence de la concentration initiale en colorant sur la Adsorption : [Argile R1] =1 g/L, [Argile R2] =1 g/L, [Charbon Actif] =1 g/L, [MO]= 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$, et 10^{-6} mol/L	61
Figure III-18 : Influence de pH du milieu sur l'adsorption de méthyl orange [MO]= 10 – 6 mol/L, sur [R1, R2, Charbon Actif] =1g/L.....	63
Figure III-19 : Aspect d'effluent de MO avant et après le traitement par l'adsorption sur l'argile.....	63
Figure III-20 : Aspect d'effluent de MO avant et après le traitement par l'adsorption sur charbon actif	64
Figure III-21 : Influence de champignon sur la biodégradation de méthyl orange,	66
Figure III-22 : Evolution de la concentration en biomasse (g/100ml) en fonction du temps(J) pour champignon <i>Aspergillus niger</i>	67

Liste des Symboles et abréviations

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>
MEB	Microscopie électronique à balayage
UV	Ultra-Violet
A	Absorbance (cm^{-1})
C_0	Concentration initiale en substrat
C_e	Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre
DO	Densité optique (cm^{-1})
MO	Methyle orange
KL	constante d'équilibre de Langmuir (l/mg)
kf	Constante de la relation de Freundlich
Min	Minute
M	Molarité (mole / Litre)
pH	Potentiel d'hydrogène
t	temps (min)
V	Volume de la solution (substrat) (litre)
V_{ag}	Vitesse d'agitation (tours/min)
n	constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption
C.A	Charbon Actif
nm	nanomètre

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des Symboles et abréviations

Sommaire

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I. La pollution de l'eau..... 3

I.1 Introduction 3

I.2 Concepts généraux 3

I.2.1 La polluants 3

I.2.2 Définition de Pollution de l'eau..... 3

I.3 Les Types de pollution de l'eau 3

I.3.1 La pollution physique 3

I.3.2 La pollution chimique..... 4

I.3.3 La pollution radioactive..... 4

I.3.4 La pollution biologique..... 4

I.3.5 La Pollution thermique 4

I.4 Les sources de pollution de l'eau 4

I.4.1 Sources naturelles 4

I.4.2 Sources domestiques..... 4

I.4.3 Sources agricoles 4

I.4.4 Sources industrielles 4

I.5 Les types des polluants..... 5

I.5.1 Polluants organique 5

I.5.2 Polluants inorganiques..... 5

II. Les colorants..... 6

II.1 Introduction.....	6
II.2 Définitions :	6
II .3 Structure chimique des colorants	7
II.4 Classification des colorantes.....	7
II.4.1 Classification chimique	7
II 4.2 Classification Solon l’application	10
II.5 Toxicité des colorants et risques environnementaux	12
II.6 Méthyle orange	13
II.6.1 Définition	13
II.7 Procédés d’élimination des colorants.....	13
III. Le traitement chimique.....	14
III.1 Introduction	14
III.2 La phénomène d’adsorption	14
III. 3 Les différents types d’adsorptions	15
III.3.1 Adsorption physique	15
III.3.2 Adsorption chimique.....	15
III.4 Mécanismes d’adsorption	16
III.5 Les agent effet sur L’adsorption	17
III.6 Isothermes d'adsorption	18
III.6.1 Classification des isotherme selon Giles.....	18
III.7 Modèles adsorption.....	20
III.7.1 Isotherme de Langmuir	20
III.7.2 Isotherme de Freundlich	21
III.8 Les adsorbants	22
III.8.1 Argiles	22
III.8.1.1 Introduction.....	22
III.8.1.2 Définition	23

III.8.1.3 Structures des argiles	23
III.8.1.4 Pouvoir adsorbant	25
III.8.1.5 Propriétés physiques et chimiques de l'argile	25
III.8.2 Charbon actif.....	26
III.8.2.1 Introduction.....	26
III.8.2.2 Définition	27
III.8.2.3 Précurseurs des charbons actifs	27
III.8.2.4 La morphologie	27
III.8.2.5 Structure de charbon actif	28
III.8.2.6 Texture de charbon actif	29
III.8.2.7 Propriétés et caractéristiques physico-chimiques de Charbon actif.....	30
III.8.2.8 Les applications de charbon actif.....	32
IV. Le traitement biologique	33
IV.1 La biodégradation.....	33
IV .2 Types de biodégradation	33
IV.2.1 Biodégradation aérobie	33
IV.2.2 Biodégradation anaérobie	34
IV.3 Les microorganismes.....	34
IV.3.1 Les bactéries	34
IV.3.2 Les protozoaires	34
IV.3.3 Les algues	35
IV.3.4 Le champignon	35
IV.4 Le genre <i>Aspergillus</i>	35
IV.4.1 l' <i>Aspergillus niger</i>	36
IV.5 Facteurs affectés à la biodégradation	38
IV.6 La Biomasse	39
IV.6.1 Sources de biomasse	39

Chapitre II: Moyens expérimentaux mis en œuvre

II.1 Technique de caractérisation	40
II.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	40
II.1.1.1 Principe.....	40
II.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB).....	41
II.1.2.1 Principe.....	41
II.1.3 Fluorescence X.....	42
II.1.4 Spectrophotomètre UV_VIS	43
II.1.4.1 Principe.....	43
II.2 Produits chimiques utilisés et polluants étudiés.....	44

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1 Choix des polluants	47
III.2 Préparation et caractérisation des échantillons d'argile	47
III.2.1 Argile rouge 1	47
III.2.1.1 Préparation des échantillons d'argile R1	47
III.2.1.2 Caractérisation des échantillons d'argile R1.....	48
III.3.2 Argile rouge 2	51
III.3.2.1 Préparation des échantillons d'argile R2	51
III.3.2.2 Caractérisation des échantillons d'argile R2.....	52
III.4 Préparation des solutions	55
III.4.1 Préparation de la solution mère.....	55
III.4.2 Préparation des solutions diluées	56
III.5 Caractéristiques spectrales de polluant.....	56
III.5.1 Spectre UV-Visible du Méthyle Orange (MO).....	56
III.5.2 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	56
III.6 Etude d'adsorption.....	57
III.6.1 Cinétique d'adsorption du MO	57

III.6.2 Etude de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants	58
III.6.3 Etude paramétrique	59
III.6.3.1 L'influence de la masse sur l'adsorption	59
III.6.3.2 Effet de la concentration initiale en substrat [MO].....	60
III.6.3.3 L'influence du pH sur l'adsorption.....	61
III.6.4 Aspects de la solution de MO avant et après le traitement physique.....	63
III.7 Etude de la biodégradation	64
III.7.1 Cinétique de biodégradation du MO par champignon (<i>Aspergillus niger</i>).....	65
III.7.2 Etude de la biomasse de champignon (<i>Aspergillus niger</i>).....	67
Conclusion générale	69
Références Bibliographiques.....	71
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

La terre est occupée dans sa grande partie par l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ 1,4 milliards de km³, dont 97,5 % sont contenus dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible part de ce total (2,5 %) [1], mais malheureusement, même ce petit pourcentage est menacé par de nombreux dangers en raison de son exposition à d'énormes problèmes [2], parmi ces dangers figure la pollution de l'eau résultant principalement des activités humaines telles que l'agriculture et l'industrie [3]. L'accumulation de déchets tels que les métaux lourds, les pesticides et les colorants dans l'environnement aggrave la situation [4].

Les colorants sont des composés chimiques et organiques qui peuvent se fixer sur des surfaces ou des tissus pour ajouter de la couleur. Il est largement utilisé par les industries, par exemple : textile, cuir, papier, plastique, impression et teinture, caoutchouc, industries alimentaires et cosmétiques [5] et ces colorants entraînent environ 12 % des colorants utilisés annuellement dans l'industrie textile, dont une grande partie (20%) est perdue lors des processus de synthèse et de transformation, car elle affecte les systèmes environnementaux. Le rejet de colorants dans l'hydrosphère entraîne des dommages environnementaux indésirables, car ils empêchent la lumière du soleil de pénétrer dans l'eau par absorption et décomposition, et l'intérêt de les éliminer a augmenté après avoir réalisé que bon nombre des matières premières utilisées dans la préparation de ces colorants sont à l'origine des facteurs cancérogènes, il est donc préférable de l'éliminer avant de le rejeter dans l'environnement en raison de sa toxicité et de ses effets à long terme sur l'environnement et l'homme [6].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour éliminer les colorants organiques de l'eau, y compris le traitement physique, chimique et biologique, qui comprend floculation, Adsorption, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation etc. Ce sont des techniques excellentes mais coûteuses[7], à l'exception de la technologie d'adsorption, qui est une meilleure alternative de traitement en raison du coût réduit, de la simplicité de conception et de la facilité d'utilisation [4].

Le traitement biologique des milieux aquatiques est également considéré comme l'une des méthodes utiles pour la purification de l'eau, car il dépend de la capacité à utiliser certains polluants comme substrats par des micro-organismes[8].

Dans ce cadre, cette étude vise à comparer l'élimination chimique et biologique d'un polluant organique (méthyl orange) en milieu aqueux.

Afin d'atteindre cet objectif, ce mémoire a été divisé, après une introduction générale, en 3 chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur la pollution de l'eau et les colorants. Et nous définissons des voies d'élimination du polluant organique, qui se décomposent en deux étapes:

La première étape : élimination chimique par l'adsorption

La deuxième étape : élimination biologique par la biodégradation

Le deuxième chapitre sera réservé pour détailler l'ensemble des méthodes expérimentales et des matériels utilisés dans ce travail.

Le troisième chapitre décrit théoriquement l'étude expérimentale, présente une analyse théorique des résultats et les discute.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale où sont regroupés les principaux résultats obtenus et les perspectives.

*Chapitre I: Synthèse
bibliographique*

I. La pollution de l'eau

I.1 Introduction

L'eau est un bien gratuit infini, mais malgré cela, elle est menacée par les dangers de la pollution [9] Le volume croissant de déchets industriels et autres déchets d'activités humaines déversés dans l'environnement entraîne la détérioration de la qualité des ressources en eau [10].

Par conséquent, à travers ce chapitre, nous en apprendrons davantage sur la pollution de l'eau et ses sources et polluants les plus importants, tout en mettant en évidence l'un de ses polluants organiques : les colorants. Et la connaissance des techniques de traitement et d'élimination.

I.2 Concepts généraux

I.2.1 La polluants

C'est une substance d'origine naturelle ou par l'action humaine, et elle cause des effets négatifs sur l'environnement par sa corruption des ressources naturelles, car l'augmentation de sa quantité est directement proportionnelle aux effets nocifs sur la santé humaine et les systèmes environnementaux [11] [12].

I.2.2 Définition de Pollution de l'eau

La pollution est l'introduction de substances dans l'environnement qui peuvent nuire à l'homme ainsi qu'aux ressources environnementales et vivantes [13]. L'eau polluée est une eau qui, du fait de l'activité humaine, a subi une modification de sa composition chimique ou microbienne ou de sa température, au point de devenir dangereuse pour les organismes vivants et l'homme [14].

I.3 Les Types de pollution de l'eau

Dans le secteur de l'eau, il existe cinq types de pollution :

I.3.1 La pollution physique

La pollution physique est dus essentiellement aux substances en suspension (matières solides).

I.3.2 La pollution chimique

En raison de la présence de certains produits chimiques comme solution à qui peuvent faire changer la saveur ou l'apparition de la nature toxique d'eau.

I.3.3 La pollution radioactive

Est principalement par la fuite des réacteurs nucléaires, qui est le plus grave en raison de sa vitesse élevée dans écart.

I.3.4 La pollution biologique

Se produit lorsque certains types de pollution sont trouvés les micro-organismes pathogènes tels que les virus sont capables de se reproduire dans l'eau.

I.3.5 La Pollution thermique

Pollution thermique, causée par des hausses de température excessives l'eau résultant du rejet de l'eau de ses systèmes de refroidissement dans les établissements les centrales électriques sont privées [15].

I.4 Les sources de pollution de l'eau

L'eau peut être polluée par de nombreuses sources [16], dont les plus importantes peuvent être identifiées comme suit :

I.4.1 Sources naturelles

Elle est représentée dans l'atmosphère par le phénomène de la pluie, car la pluie travaille à transférer les polluants de puis le sol vers l'eau.

I.4.2 Sources domestiques

Elles comprennent les déchets des activités domestiques et industrielles (eau des toilettes, eau de la cuisine, eau des hôpitaux et de l'entreprise).

I.4.3 Sources agricoles

Représentées dans les engrais chimiques et les pesticides.

I.4.4 Sources industrielles

Il s'agit notamment de produits chimiques tels que les métaux lourds et les hydrocarbures.

I.5 Les types des polluants

I.5.1 Polluants organique

Elle est considérée comme la première cause de pollution des ressources en eau. Leur nombre et leur rapport de risque sont très importants, il est donc nécessaire de les éliminer. Certaines de ces substances sont des substances mutagènes et cancérigènes qui peuvent être classées en : phénols, colorants, détergents, pesticides et hydrocarbures. La source de ces matières organiques polluantes provient principalement des déchets liquides domestiques mais aussi des rejets industriels, car ils contribuent à vider le milieu aquatique de son propre oxygène, ce qui nuit à la survie de la faune [17].

I.5.2 Polluants inorganiques

Les éléments sont placés sous forme de traces, présentes à l'état solide du sol, dans les métaux lourds sont souvent présents dans les traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques de ces substances sont le plomb, le cadmium et le mercure. Les activités industrielles telles que l'électronique, les traitements de surface, les plaies chimiques industrielles, et l'utilisation de minéraux en raison de leur capacité à s'accumuler dans les tissus vivants, en particulier le mercure, qui est le plus répandu et le plus toxique et capable d'accumulation de tissus, ainsi que son rôle dans la consommation d'oxygène important est 4 fois plus que les déchets, ce qui conduit à plus de tuer les organismes avec l'eau dans laquelle ces résidus sont déversés, qui ont le potentiel d'être libérés dans l'environnement[17].

II. Les colorants

II.1 Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments, cosmétiques, médicaments, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants synthétiques, En raison de la facilité d'installation et de la rapidité Produire une grande variété de couleurs par rapport aux colorants naturels. Aujourd'hui l'industrie de la teinture est une capitale de la chimie moderne La diversité structurale des pigments. Il découle de la diversité des groupes les chromophores qui le composent (groupes azoïques, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) [18].

Il y a un intérêt croissant à utiliser principalement des couleurs naturelles consommateurs en raison des préoccupations nocives associées aux formulations colorants synthétiques. Les colorants naturels proviennent de diverses sources, Principalement à partir de plantes et de microalgues et a des applications dans de nombreux domaines tels que les aliments et boissons. Cependant, ils présentent de nombreux inconvénients tels que l'instabilité, Disponibilité saisonnière et coût élevé [19].

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui Un groupe relativement important de composés chimiques organiques auxquels nous sommes confrontés dans tous les domaines de notre vie quotidiens. Il est produit dans le monde par 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont éliminées en déchets liquides durant les différentes étapes d'application et de fabrication Humain a cherché à décorer ses ordures, ses meubles, sa maison et sa maison, de sorte que la couleur est devenue un élément important de la vie, ce qui incite à la fabrication et à la commercialisation des colorants, où l'industrie textile consomme 70% des colorants, mais ce dernier est considéré comme les plus grandes sources de pollution de l'eau [20].

II.2 Définitions :

Les colorants ce sont des composés colorés solubles qui sont principalement appliqués aux matériaux par dissolution dans l'eau, tandis que les colorants insolubles sont composés qui sont combinés par le processus de dispersion en produits tels que les peintures, les encres d'imprimerie et les plastiques [21].

Les colorants sont des produits chimiques organiques qui ont la capacité d'absorber et de réfléchir sélectivement la lumière à des longueurs d'onde dans le spectre visible (380 à 750 nm) [22].

II.3 Structure chimique des colorants

Les propriétés physiques et chimiques des colorants peuvent être extraites par leur structure chimique, qui comprend deux groupes importants :

- **Chromophore**

C'est la partie responsable de la coloration du composant, car elle permet l'absorption de la lumière dans le domaine visible et ultraviolet.

- **Auxochrome**

Cette partie affecte l'intensité de la coloration et peut changer la couleur. La liaison de ce groupe au groupe chromophore dans la molécule de colorant permet un déplacement de l'absorption vers des longueurs d'onde plus longues dans la gamme visible (tableau I-1). [23].

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II.4 Classification des colorantes

Les colorants peuvent être classés utilement de deux manières distinctes, selon leur structure chimique ou selon la méthode d'application [21].

II.4.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore

- **Colorant azoïque :** Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) lien entre deux noyaux benzéniques. Cette catégorie est la plus courante dans les applications, représentant 50% de la production mondiale [24].

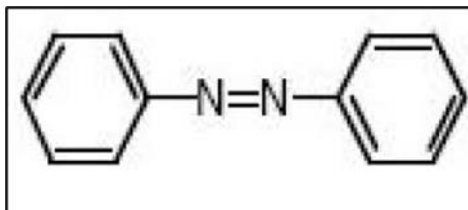


Figure I-1 : Structure de colorant azoïque

- **Les colorants anthraquinoniques :** D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques, Sa formule générale est l'anthracène [18].

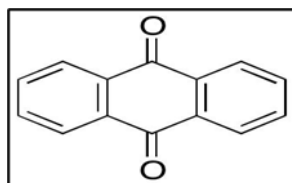


Figure I-2 : Structure des colorants anthraquinoniques

- **Les colorants indigoïdes :** Ces colorants tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [18].

indigoïdes sont très utilisés dans l'industrie textile, dans l'industrie pharmaceutique, dans la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [25].

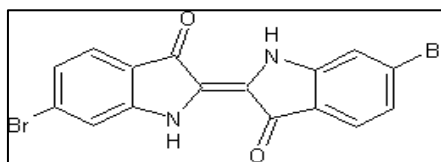


Figure I-3 : Structure des colorants indigoïdes

- **Les colorants xanthènes :** La fluorescéine est le composé le plus connu, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flu, etc [18].

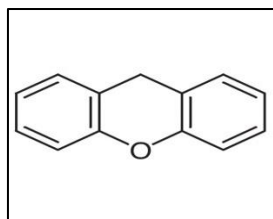


Figure I-4 : Structure des colorants xanthènes

- **Les phthalocyanines :** Ces colorants ont une structure très complexe qui dépend d'un atome de cuivre central ou autre métal de transition. Il effectue la réaction du dicyanobenzène en présence d'halogénures métalliques (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) pour obtenir des colorants de ce groupe [26].

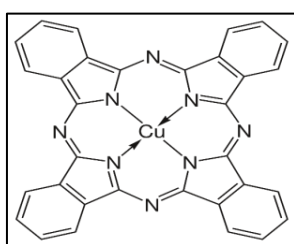


Figure I-5 : Structure des colorants phthalocyanines

- **Les colorants nitro :** Sont considérés comme une classe en nombre très limité et relativement ancien. OÙ Il est encore utilisé aujourd'hui, en raison de son prix modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire qui se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) (hydroxyle ou groupes aminés) [18].

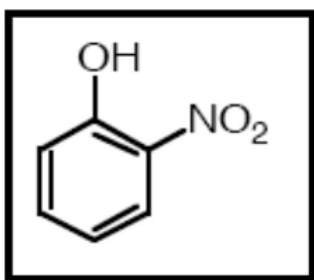


Figure I-6 : Structure des colorants nitro

- **Les triphénylméthane :** Sont des dérivés du méthane, les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes[25].

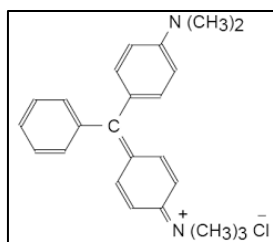


Figure I-7 : Structure des colorants triphénylméthanés

II 4.2 Classification Solon l'application

- **Les colorants acides ou anioniques :** Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ces colorants permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Ces colorants deviennent en solution porteurs de charges négatives d'où leur dénomination. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. Comme exemple de ces molécules citerons le colorant rouge Congo [27].

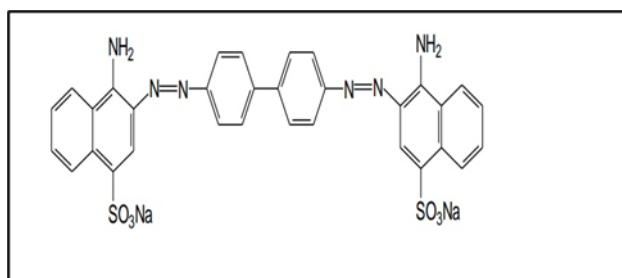


Figure I-8 : Structure de rouge congo

- **Colorant cationique :** Aussi appelés colorants basiques. Ce sont des colorants constitués de sels solubles dans l'eau. Ils sont utilisés pour teindre la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La stabilité de ces colorants sur les fibres est très faible. Ces pigments ont bénéficié d'un regain d'intérêt pour l'aspect des fibres acryliques [18].

Ces colorants contiennent des groupes amino $-NH_2$ ou imino $=NH_2$, Ces fonctions de basique interagissent probablement Avec des fonctions acides pour donner des composés solubles dans l'eau. Ils sont appelés colorants cationiques en raison des charges positives qui se développent à leur surface une fois en solution. Le Bleu Capri est un exemple pour les colorants cationiques [27].

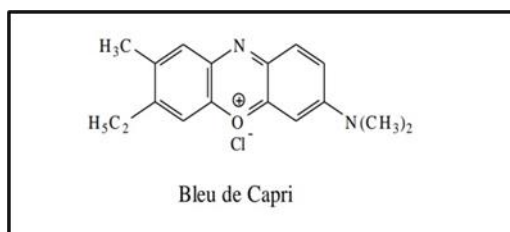


Figure I-9 : Structure de bleu de capri

- **Colorant de cuve :** Sont utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture jean ou denim, sont des colorants insolubles dans l'eau, Avant que ces colorants puissent être appliqués sur les fibres, ils doivent être transformés par réduction alcaline en leucodérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Il est célèbre pour sa grande résistance aux agents de décomposition (lavage, Rayons de soleil) [18].

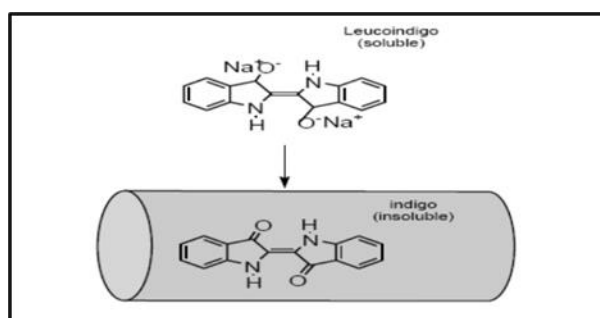


Figure I-10 : Structure de colorant de cuve

- **Colorants directs ou substantifs :** à propriété acide, contenant des groupements sulfonés ou carboxylique, utilisés pour teindre les fibres cellulosiques en milieu neutre ou alcalin avec manque de force, pouvant être améliorés par un traitement spécifique [28].

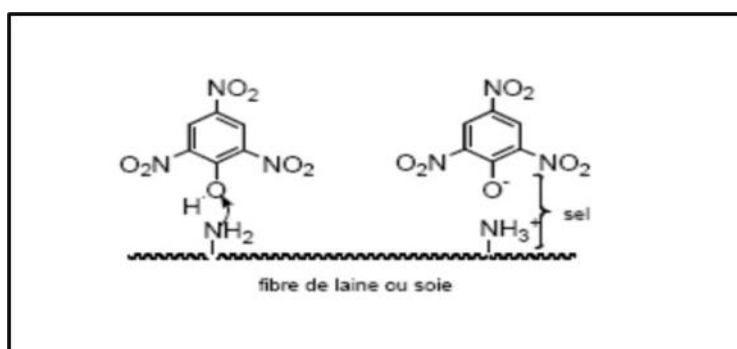


Figure I-11 : Structure des colorants directs

- **Un colorant mordant** : Est un colorant qui est appliqué sur une substance mordant, et cette substance est un sel minéral, qui est fixé aux fibres avec un traitement de pré-teinture. Lors de la teinture ultérieure, le colorant se lie à ce sel pour former un composé fort. Selon le sel fixé, il produira une teinte différente, ce processus est appelé mordantage. Il est utilisé pour teindre le coton et la laine [29].

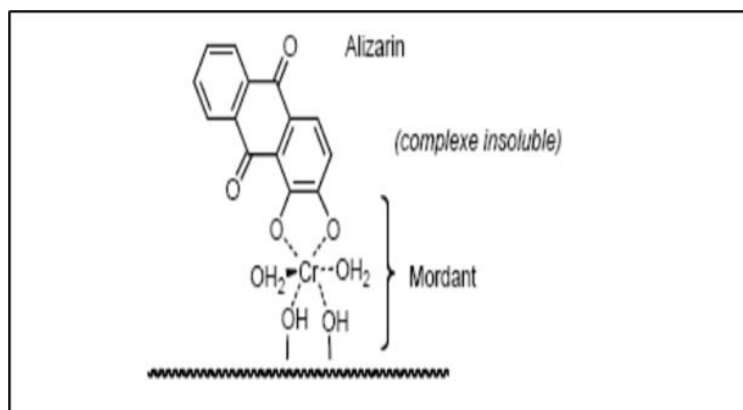


Figure I-12 : Structure des colorants mordant

- **Colorants réactifs** : Ceux-ci contiennent des groupes chromophores principalement des familles Azo, phtalocyanine et anthraquinonique. OÙ leur nom est associé à l'existence Une réaction chimique de type triazine O vinyl sulfone, ce qui assure la formation d'une liaison covalente puissant en fibres, ces pigments sont solubles dans l'eau et faciles à appliquer dans la teinture du coton et Laine et polyamide [18].

II.5 Toxicité des colorants et risques environnementaux

Le rejet d'effluents chargés de colorants dans les milieux aquatiques est un problème grave et très nocif. En effet, ces composés sont connus pour leur toxicité, principalement liée à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires élevés qui leur permettent de résister à la biodégradation, en plus de leur agrégation. Les colorants diazoïques sont les plus toxiques. Selon plusieurs études, les colorants azoïques ont des effets cancérigènes pour l'homme. Cet effet indésirable est principalement dû à la formation d'amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïques. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par la peau par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés augmente car ils sont pratiquement tous liposolubles.

La toxicité des colorants azoïques et de leurs dérivés est amplifiée par leur substitution dans le noyau aromatique, en particulier les groupements méthyle, nitro et halogènes. D'autre part, la présence d'autres substituants tels que les groupes sulfonate (SOH) réduit la toxicité.

Souvent, les pigments tenaces provoquent également une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires, ainsi que des dommages permanents à la cornée et à la conjonctive de l'œil.

Surtout lorsqu'il s'agit de poudre colorante, réactions allergiques cutanées, Un asthme ou une rhinite liés au travail sont fréquemment notés. De leur côté, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que les autres colorants cités ci-dessus. Il provoque de l'eczéma et des maux d'estomac. Des injections répétées peuvent avoir des effets cancérogènes [30].

II.6 Méthyle orange

II.6.1 Définition

Autrement appelée l'Hélianthine, orangé III ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ lorsqu'il est sous forme de sel et sa masse molaire est égale à $327,33 \text{ g mol}^{-1}$ [31].



Figure I-13 : Méthyle orange

II.7 Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés physico chimique (Adsorption) et des procédés biologiques (biodégradation)[32].

III. Le traitement chimique

III.1 Introduction

Le terme adsorption a d'abord été créé par Kayser à la suggestion du physiologiste Du Bois-Reymond [33].

L'adsorption est la technologie la plus prometteuse, la plus appropriée et la plus populaire en raison de son efficacité, de son faible coût et de sa simplicité opérationnelle [34].

Elle est considérée comme l'une des technologies de séparation les plus importantes, largement utilisée pour la décontamination et la purification dans une variété de domaines, tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, avec la médecine environnementale et pharmaceutique [35].

III.2 La phénomène d'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [36].

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [5].

Le support solide qui est le siège de cette adsorption, est appelé adsorbant tandis que le composé fixé appelé adsorbat [37].

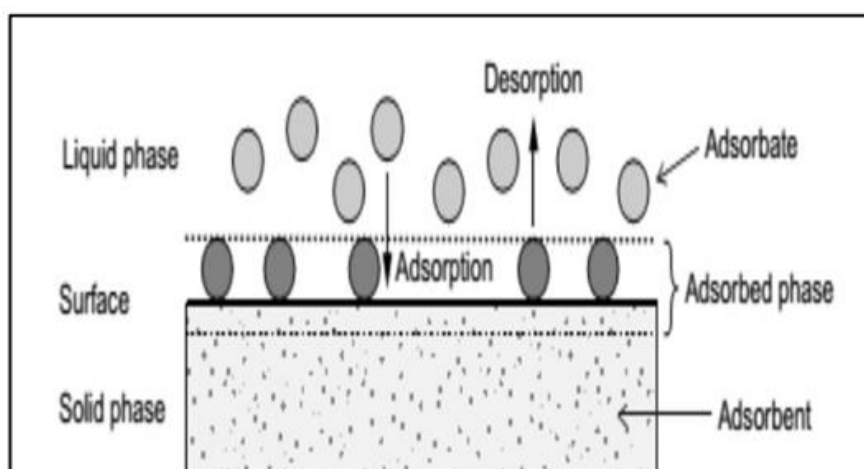


Figure I-14 : Les termes de base sur l'adsorption

III. 3 Les différents types d'adsorptions

Selon la nature des phases en contact, on peut rencontrer différents types d'interfaces (gaz - solide, liquide - solide ou gaz - liquide). Suivant la quantité d'énergie dégagée et la nature des forces mises en jeu, deux types d'adsorptions peuvent être mises en évidence [38] :

III.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Ce phénomène est contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes), mais il peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux, en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant.

La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat / adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat / adsorbat [35].

Les énergies mises en jeu sont de l'ordre de 5 à 40 kilojoules par moles [38].

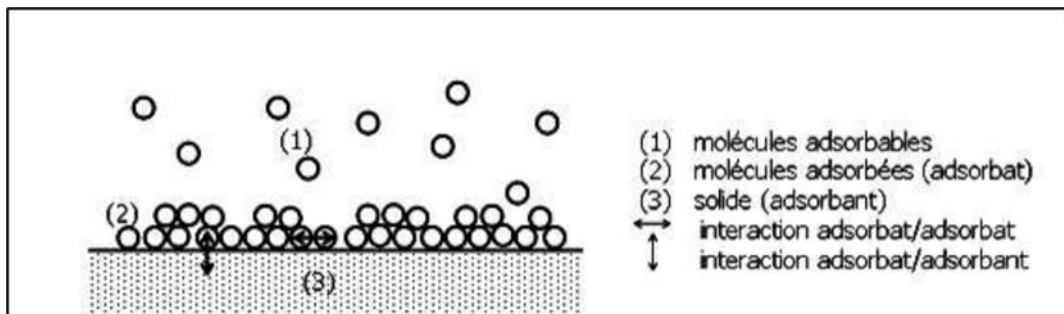


Figure I-15 : Schéma de l'adsorption physique [35]

III.3.2 Adsorption chimique

Appelée également chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ionique entre les espèces chimique adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible). Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance, la chimisorption engendre la formation d'une couche mono moléculaire [36].

Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kilojoules par moles [38].

Tableau I-2 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[39]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaisons	Liaison de van de waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lent
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Types de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

III.4 Mécanismes d'adsorption

En adsorption, l'adsorbat passe de la phase liquide ou gazeuse à la phase solide, où les substances dissoutes sont maintenues à la surface de l'adsorbant [36].

L'adsorption se déroule en quatre étapes (figure I.16) :

1. Diffusion au cœur de la solution (bulk diffusion) : c'est la diffusion de l'adsorbat dans la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. C'est une étape relativement rapide et dépendant des conditions hydrodynamiques.
2. Diffusion externe (diffusion de film ou diffusion extragranulaire) : elle consiste en la diffusion de l'adsorbat à travers le film de particules couvrant directement la surface de l'adsorbant.

3. Diffusion interne (diffusion intraparticulaire, diffusion intragranulaire ou diffusion de pores) : Elle concerne la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule (dans son réseau poreux) vers les sites actifs.
4. Adsorption du soluté à l'intérieur des particules de l'adsorbant : elle consiste en l'interaction physique et/ou chimique des molécules de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant [40].

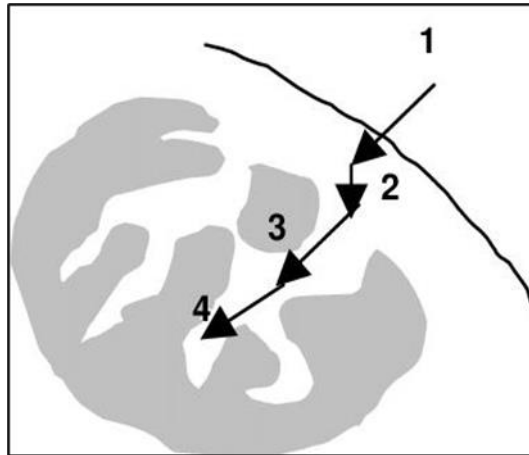


Figure I-16 : Différentes étapes de la cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs types de liaisons qui se forment lors de l'adsorption, qui diffèrent selon les molécules d'adsorbat et les composants du matériau absorbant.

Les liaisons les plus importantes sont [36]:

- Liaison hydrogène
- Liaison covalente
- Liaison par transfert de charge
- Liaison ionique
- Liaison de London-Van Der Waals

III.5 Les agent effet sur L'adsorption

- **Température** : L'adsorption est généralement un phénomène exothermique, donc le taux d'adsorption est meilleur à basse température. Si le processus d'adsorption est endothermique, le taux d'adsorption augmente avec la hauteur Température [15].
- **Structure des adsorbants** : La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent

dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [15].

- **PH :** Lorsque sa valeur change, le pH affecte les performances et l'efficacité du processus d'adsorption, en raison de son effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant, les meilleurs résultats sont obtenus pour l'adsorption des anions à pH acide, tandis que les meilleurs résultats sont obtenus pour l'adsorption de cations à pH basique [30].
- **Porosité :** La porosité est corrélée avec la distribution des pores et reflète la structure interne des adsorbants microporeux [28].
- **Influence de l'adsorbat :** Les propriétés chimiques et physiques de l'adsorbat jouent un rôle essentiel lors de son absorption à la surface de l'adsorbant. La structure moléculaire est considérée comme l'un des facteurs les plus importants affectant la rétention des adsorbats. Plus la molécule est grosse, plus il est difficile de la retenir par le matériau adsorbant. De plus, l'adsorption est liée aux composants de la solution, où la présence simultanée de nombreuses espèces crée une compétition pour les sites d'adsorption, en particulier ceux qui sont de structure similaire [41].

III.6 Isothermes d'adsorption

L'action de l'adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Ce bilan montre déjà la capacité maximale qu'il donne dans les conditions de fonctionnement. Le solde est généralement représenté graphiquement. Il analyse la relation entre la concentration du sel adsorbé et la concentration dans la solution dans la phase fluide. La courbe d'équilibre correspond généralement à une température spécifique, appelée température d'adsorption. La température d'adsorption est obtenue en traçant la quantité de produit adsorbé (C_s) en fonction de la concentration d'adsorption à l'équilibre, C_e . En général, l'un des quatre principaux types d'isothermes C, L, H et S est observé, selon la classification de Giles [36].

III.6.1 Classification des isothermes selon Giles

Plusieurs auteurs, dont Giles et al. (1974), définissent des isothermes d'adsorption en fonction de leur forme et de leur gradient initial. Parmi les formes isothermes, ces auteurs distinguent [42]:

- Forme en H, dite de « haute affinité »
- Forme en L, dite « Langmuir »

- Forme C, appelée «partition constant»
- Forme en S, appelée « sigmoïde»

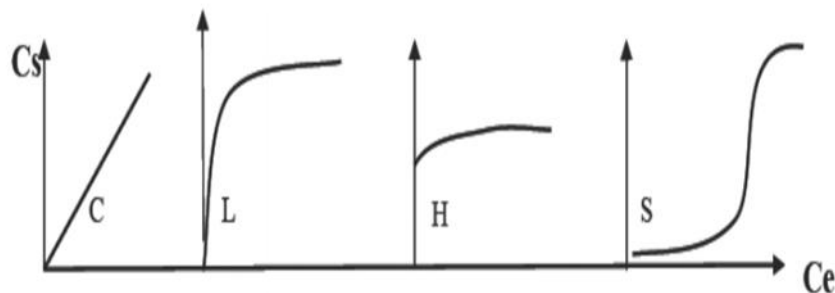


Figure I-17 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [43]

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

➤ **Isothermes de type «C»**

Est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q/C (appelé coefficient de distribution K) est constant. C'est souvent la solution idéale pour aspirer la boue [42].

➤ **Isothermes de type «L»**

Le rapport entre la concentration maintenue dans la phase solide et la concentration restant dans la solution diminue lorsque la concentration augmente : la courbe est donc concave, cette saturation indique une absorption progressive de la substance [44].

➤ **Isotherme de type « H »**

Les isothermes de type H donnent une forte interaction entre adsorbants et adsorbants et aboutissent à un cas extrême de type L, où la pente à l'origine est très forte. Ce cas a été choisi pour représenter les nombreuses situations dans lesquelles un composé a une telle affinité avec la phase solide qu'une rampe semble être d'origine infinie, même si une rampe vraiment infinie est thermodynamiquement impossible [45].

Isotherme Type «S»

Le modèle S montre un point d'inflexion indiquant la présence d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, lorsque la première couche de soluté est absorbée pour la première fois puis lorsqu'une ou plusieurs couches supplémentaires sont préférées.

Ce phénomène d'adsorption coopérative a été observé dans les tensioactifs [46].

III.7 Modèles adsorption

III.7.1 Isotherme de Langmuir

Il est considéré comme le modèle le plus couramment utilisé pour modéliser les résultats trouvés lors de l'adsorption de métaux lourds en solution aqueuse [47].

ce modèle proposé en 1916 repose sur les hypothèses suivantes [48]:

- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.
- Tous les sites sont identiques
- L'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface (il y a deux actions : adsorption et désorption en même temps) (Figure I.18).

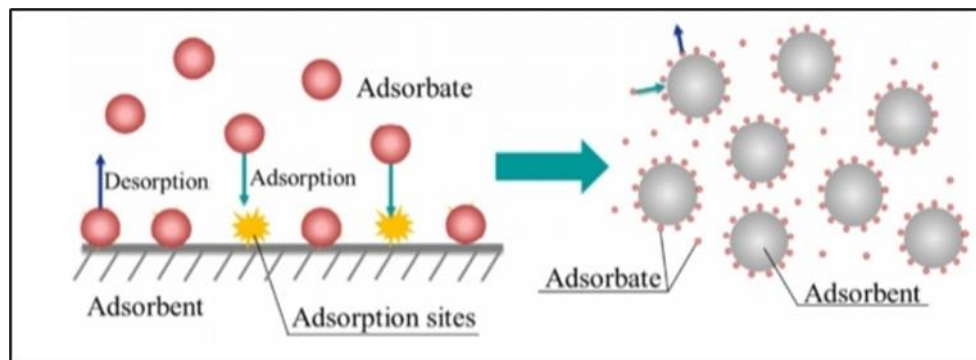


Figure I-18 : Représentation d'un phénomène adsorption et désorption

* Les molécules adsorbées ne réagissent pas entre elles

L'isotherme de Langmuir est décrite par la relation suivante [49] [50] :

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

q_e : quantité du soluté fixée par unité de masse de l'adsorbant (capacité apparente d'adsorption)

q_m : quantité maximale du soluté fixée par unité de masse d'adsorbant.

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg)

C_e : concentration de soluté en solution à l'équilibre (mg/l)

Il existe deux équations linéaires couramment utilisées dans les isothermes de Langmuir [51] [52].

➤ **Langmuir I :**

$$1 / q_e = (1 / q_m KL)1/C_e + 1/ q_m \quad (I.2)$$

En portant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$, cette équation permet de calculer les paramètres Q_m et KL respectivement, à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

➤ **Langmuir II :**

$$C_e / q_e = 1/ q_m KL + (1/ q_m) C_e \quad (I.3)$$

En 1974 Webber et Chakkravorti ont suggéré de calculer le facteur de séparation (RL) [48].

$$RL = 1/ (1 + KL C_0) \quad (I.4)$$

$RL < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable.

$RL = 1$: adsorption linéaire.

$RL > 1$: adsorption thermodynamiquement défavorable.

III.7.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est largement utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces solides et hétérogènes, ainsi que l'adsorption qui ne se limite pas à une seule couche moléculaire, mais à des multicouches [53].

Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e \quad (I.5)$$

K_f : constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption

n : constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption [54].

L'équation de Freundlich est plus exploitée sous sa forme logarithmique :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + n \text{ log } C_e \quad (I.6)$$

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg / g).

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg /L) [51]

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_a en fonction de q_e :

$$\text{Log } K_a = (1/n) \log K_f + [(n-1)/n] (\log q_e) \quad (I.7)$$

Il est généralement admis que :

- $n < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable.
 - $n < 0.5$: bonne adsorption.
 - $0.5 < n < 1$: adsorption modérée.
- $n = 1$: adsorption linéaire (du type C).
- $n > 1$: adsorption faible [53].

III.8 Les adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, étaient l'argile et la terre. Puis le charbon actif a été développé à la fin du XIXe siècle. La guerre mondiale a vu l'apparition du gel de silice puis, dans les années 1939-1940, de l'alumine Activé. Les propriétés d'absorption exceptionnelles de la zéolithe ont été identifiées naturel en 1945. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [55].

La capacité d'absorption du matériau est directement liée à sa surface spécifique, sa taille de pores et ses dimensions, ces dernières étant rapportées à la taille de la molécule à absorber. L'efficacité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat dépend de ses propriétés physiques et chimiques [40].

Nous avons décidé de choisir deux types d'adsorbants, à savoir l'argile et le charbon actif.

III.8.1 Argiles

III.8.1.1 Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. Leurs grandes utilisations à travers les temps explique par l'abondance naturelle des argiles. Au début du 18ème siècle, le concept d'argile a été évalué à partir des premières analyses chimiques réalisées sur le Kaolin. Au 20ème siècle les chercheurs ont pu donner la définition correcte de l'argile grâce aux travaux effectués en diffraction de rayons X et en granulométrie. De nos jours, l'argile est utilisée dans de nombreux domaines de la vie, notamment ceux riches en

SiO₂ et Al₂O₃ dans la construction, dans la céramique industrielle et artisanale, dans la Industrie de la médecine et de la poterie [56].

III.8.1.2 Définition

Le terme argile vient du mot grec argilo dérivé d'argos qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : argilla. Cette nomination par les anciens est semble t-il du a la couleur du matériau utilisé en céramique [57].

L'argile est partout présente à la surface de la terre, c'est un matériau multiphasique composé à la fois de phases organiques et minérales. L'argile est la partie minérale du sol dont la granulométrie est inférieure à 2 micromètres, et c'est une partie à structure hétérogène.

III.8.1.3 Structures des argiles

L'argile est définie comme une roche composite de silicate d'aluminium, avec une structure feuillue, où le papier se compose de deux ou trois couches. et il existe deux types de couches [36].

➤ Couche tétraédrique

L'unité structurale tétraédrique est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O⁻²) enserrent un ion de silicium (Si⁺⁴), équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche contiguë d'oxygène [58]. L'épaisseur de base du feuillet est de 7Å [30], Ce cation peut être substitué par un cation Al⁺³, Fe⁺³ et Fe⁺² [59].

➤ Couche octaédrique

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al⁺³) ou de magnésium (Mg⁺²) est équidistant aux six hydroxydes (OH⁻) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couches octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes[58]. Ce cation peut être substitué par un cation Al⁺³, Fe⁺³ et Fe⁺² et Mg⁺² [59],son épaisseur est d'environ 10Å [30].

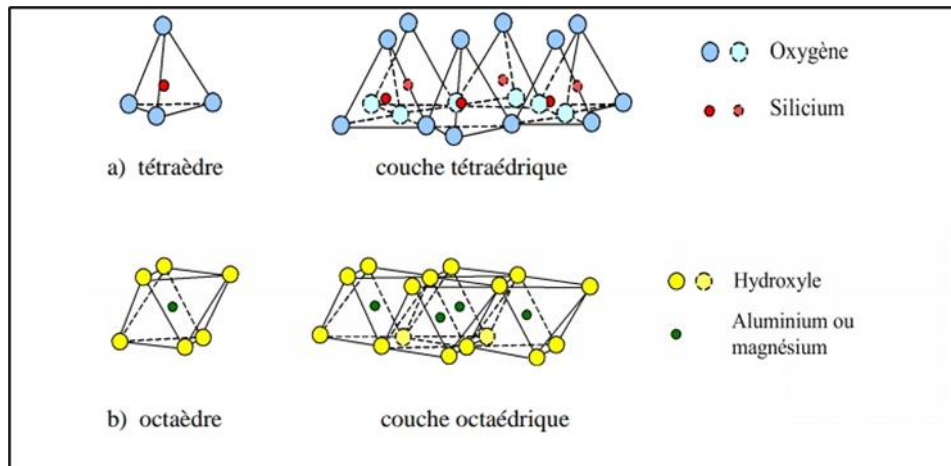


Figure I-19 : Couches tétraédriques et octaédriques [58]

Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), les minéraux argileux sont classés en deux types :

- **Le type de feuillets 1:1 ou TO :** formé d'une couche tétraédrique T et d'une couche octaédrique O. le centre de chaque tétraèdre étant occupé par un atome de silicium, encadré par des atomes d'oxygène, ces argiles sont représentées par le groupe des kaolinites et des serpentites [60].

ces dernières étant rares. Ces types des argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique [36].

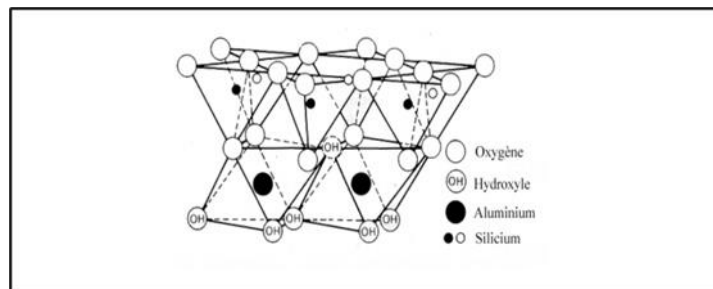


Figure I-20 : La couche tétraédrique se combine avec la couche octaédrique [59]

- **Le type de feuillets 2:1 ou TOT ou :** formé d'une couche octaédrique O entourée de deux couches tétraédriques T. Le centre de chaque octaèdre étant occupé par des ions aluminium, et encadrés de groupements (OH). comportent de nombreux groupes d'argiles (illites, smectites, interstratifiés, chlorites, vermiculites) dont la structure et les propriétés sont très variables [60]. Ces type des argiles, qui présentent une unité structurale de base symétrique [36].

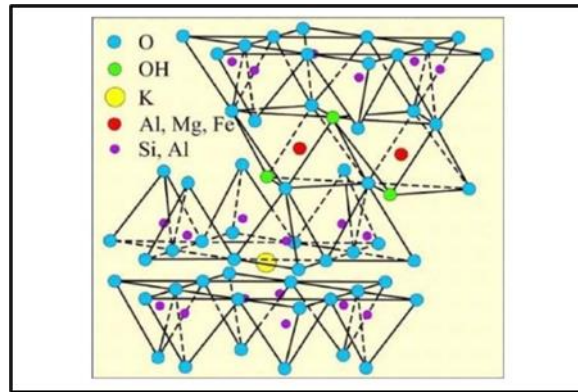


Figure I-21 : Représentation schématique d'un feuillet d'argile T-O-T[61]

III.8.1.4 Pouvoir adsorbant

L'argile fonctionne bien pour absorber les impuretés, les substances toxiques ou les substances qui donnent une saveur désagréable aux aliments. Par exemple, l'argile est largement utilisée pour enlever le goût des huiles médicinales. Elle est également utilisée dans le traitement du ghee pour lui donner une saveur de beurre. En plus de cette merveilleuse capacité d'absorption, les possibilités de fixer n'importe quelle substance dans un liquide, la force absorbante rend l'argile précieuse en médecine. Comme c'est le cas dans l'industrie pétrolière et gazière, la capacité d'absorption que possède l'argile permet la captation des éléments inutilisables dans l'alimentation ainsi que la captation des produits en suspension dans les liquides stagnants [62].

III.8.1.5 Propriétés physiques et chimiques de l'argile

➤ Degré d'eau

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer la structure des molécules d'eau dans leurs composants. Ainsi, cette eau modifie les dimensions de l'espace entre les feuilles en les gonflant.

➤ Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC est définie comme le nombre de cations monovalents qui ont le potentiel de se substituer aux cations pour compenser la charge électrique de 100 grammes de métal calciné et est exprimée en mEq/100 g de mélange calciné [63].

➤ Charge des surfaces argileuse

La charge des surfaces argileuse est variable et dépend de la forme et de la structure des feuilles.

Dans le cas de la kaolinite, la structure est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible.

Pour les Smectites, la feuille est chargée négativement. Sa capacité à échanger des cations est élevée.

Pour l'illite, Le papier est chargé négativement, supérieur à Il s'agit de smectites. Sa capacité d'échange cationique est faible[64].

➤ **Surface spécifique de l'argile**

La surface spécifique, également appelée surface massique, représente la surface totale par unité de masse, et est généralement exprimée en $m^2/g(20)$ [65].

Le volume exact d'argile a une grande surface spécifique dépendant de la nature du minéral [30].

➤ **Adsorption**

L'adsorption est l'une des méthodes de séparation les plus efficaces pour l'élimination des contaminants dilués et fournit de nombreuses méthodes pour la régénération, la récupération et la réutilisation des adsorbants[66].

La technologie d'adsorption est l'une des technologies les plus efficaces et éprouvées avec des applications potentielles dans le traitement de l'eau et des eaux usées[67].

L'adsorption sur l'argile est un sujet très important et a été abordé dans de nombreuses études[68].

III.8.2 Charbon actif

III.8.2.1 Introduction

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans le traitement et la purification des eaux polluées [69].

Historiquement, c'est le premier adsorbant utilisé, notamment dans l'égypte ancienne depuis 1500 avant JC, lorsqu'il était utilisé à des fins médicales [38].

En 1794, la première application industrielle de celui-ci a été mise en œuvre pour décolorer le sirop sucré.

Au début du XXème siècle, des techniques d'adsorption ont été développées grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine.

Après la première guerre mondiale, il a été utilisé dans la fabrication de masques de protection contre les gaz toxiques [70].

III.8.2.2 Définition

Le charbon actif (CA), également appelé (charbon activé) « activated charcoal » est de loin l'adsorbant utilisé et fabriqué de façon préférentielle dans l'industrie pour la dépollution d'effluents [71].

Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent appelés adsorbants [71].

III.8.2.3 Précurseurs des charbons actifs

Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement à partir d'un grand nombre de matières carbonées d'origine organique ou minéral [72].

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de : bois, le charbon, le coke, les coques de noix de coco, les noyaux de fruits et pétrole [73].

III.8.2.4 La morphologie

Les formes de charbon actif les plus utilisés sont :

➤ **Charbon actif en poudre (CAP)**

Il s'agit de charbon actif broyé, qui se présente sous la forme de particules dont la taille varie de 1 à 100 μ m, caractérisée par une grande surface intérieure et une petite zone d'étalement. Il est généralement utilisé dans la purification et le traitement des déchets liquides [37].



Figure I-22 : Charbon actif en poudre [35]

➤ **Charbon actif en grains (CAG)**

La forme granulaire du carbone se caractérise par une granulométrie supérieure à 1 mm, un petit diamètre de pore, une grande surface interne et une surface externe relativement petite. De ce fait, le phénomène de diffusion intrapore prend une grande importance dans le processus d'adsorption. Ainsi la cinétique d'adsorption dans le cas du charbon actif en grains est beaucoup plus lente que celle dans le cas du charbon actif en poudre [37].



Figure I-23 : *Charbon actif en grains [35]*

➤ **Charbon actif extrudé**

Ce type de carbone a un diamètre de 0,8 à 5 mm et se présente sous une forme cylindrique. Il est utilisé dans les applications d'adsorption en phase gazeuse en raison de sa résistance mécanique élevée et de sa faible teneur en poussière.



Figure I-24 : *Charbon actif en extrudé [35]*

III.8.2.5 Structure de charbon actif

Le charbon actif présente une structure amorphe à microstructure poreuse dont la structure cristalline est constituée d'un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, analogues à des cycles aromatiques [74].

Les atomes ne sont pas répartis uniformément dans le réseau cristallin, mais plutôt de manière aléatoire, ce qui conduit à la formation de groupements fonctionnels sur les bords des cristaux fins.

Les microcristaux sont de tailles différentes dans la structure du carbone allant de 5 à 150 Å. Chaque microcristal se compose de 5 à 200 feuilles à distants de 3,6 Å [15].

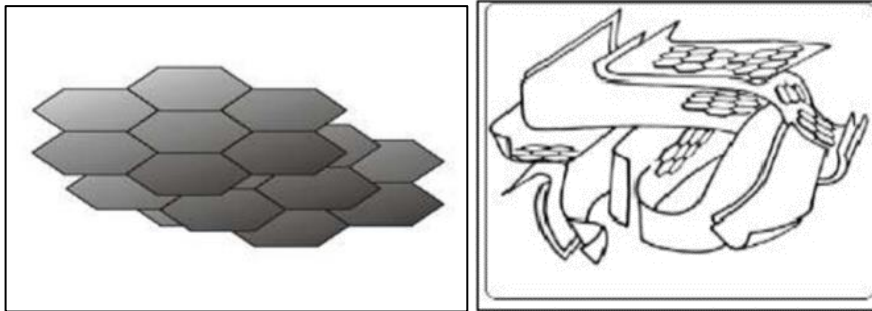


Figure I-25 : *Structure de charbon actif [75]*

Les groupes fonctionnels responsables de l'adsorption des polluants dans la structure carbonée sont : Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones [76].

III.8.2.6 Texture de charbon actif

Elle dépend du précurseur employé et des techniques de préparation mises en œuvre et se caractérise principalement par la surface spécifique et la porosité :

- **La surface spécifique :** est la surface des pores ou la surface par unité de masse, généralement exprimé en m^2/g , représentant l'aire disponible pour adsorber les molécules, Il comprend la surface externe et la surface interne du matériau absorbant [72].

Laire massique de charbon actif est compris 500 et 1500 m^2/g [38].

- **La porosité:** représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Leurs tailles varient de 0,20 à 0,60 cm [38].

DUBININ a classé les pores en trois catégories différentes :

Tableau I-3 : Classification de DUBININ 1960 [72]

Désignation	Micropores	Mésopores	Macropores
Rayon moyen des pores (nm)	< 2	_ 50	>50
Surface spécifique (m ² .g ¹)	400 _ 900	20 _ 70	0,5 _ 2
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	0,2 _ 0,6	0,02 _ 0,1	0,2 _ 0 8

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption [15].

III.8.2.7 Propriétés et caractéristiques physico-chimiques de Charbon actif

Les propriétés et les caractéristiques d'adsorption du charbon actif sont déterminées en déterminant ses propriétés physiques et chimiques, c'est-à-dire la surface spécifique et la distribution des pores, ainsi que la composition chimique de la surface. Il est également possible de préciser les conditions d'utilisation du charbon actif. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été utilisées.

➤ La granulométrie

Il est basé sur la mesure et le calcul de la taille des particules de charbon actif. Elle montre que toutes les pastilles d'un même type de charbon n'ont pas la même taille. D'où l'impossibilité de mener une étude statistique des dimensions des granulés de charbon actif. La mesure du grain consiste à peser l'échantillon après séchage, puis à le faire passer à travers une pile de tamis standard. Les matériaux qui ont traversé chaque tamis et son filet ont un poids inférieur au filet du tamis considéré, et ce poids est exprimé en pourcentage du poids des matériaux utilisés dans l'analyse.

➤ La dureté

Il exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, à la sédimentation, à la corrosion et aux vibrations. Il est considéré comme un facteur essentiel dans la conception du système de traitement et sa durée de vie car il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (bouchages dans le lit, dépôts dans les vannes et canalisations, etc). Cela dépend de la matière première et du niveau d'activation.

➤ **Taux de cendres**

Il est défini comme la fraction inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Les cendres sont généralement constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. La teneur en cendres est obtenue par combustion à des températures allant de 650°C à 1000°C. Cette cendre est dosée après filtration des éléments bruts de charbon ou fusion des résidus de combustion, puis analyse chimique de la solution correspondante. Plus la teneur en cendres est élevée, meilleur est le charbon actif.

➤ **La surface spécifique de l'adsorbant**

La surface spécifique, également appelée aire mocique, est la surface totale par unité de masse d'un produit que peuvent atteindre les atomes ou les molécules d'un adsorbat. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation du charbon actif. Déterminé empiriquement par B.E.T. (Brunor, Emmett & Teller). Ces auteurs ont montré qu'il existe une relation significative entre la quantité d'adsorbant par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et la nature du solide lui-même.

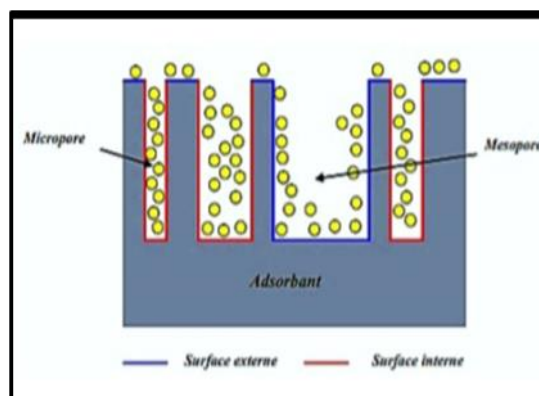


Figure I-26 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif[41]

➤ **Fonction de la surface**

Les propriétés des adsorbants au charbon actif ne sont pas seulement dues à leur structure physique, mais également aux propriétés chimiques de la surface. La présence d'atomes hétérogènes à la surface du carbone (oxygène, azote, hydrogène...) entraîne la formation de groupements fonctionnels (acides ou basiques) lors de l'étape d'activation [28].

Le caractère acide du carbone est associé à la présence de groupes carboxyle (ArCOOH), de groupes phénoliques (Ar-OH), de lactones et d'anhydrides. Toutes ces fonctions (notamment

les groupements carboxyliques) rendent la surface du carbone plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par la formation de liaisons hydrogène.

Les primaires de charbon de bois sont souvent associées à des groupes de carbone oxygénés tensioactifs (certains éthers et carbonyles, tels que le ruban et le chrome), mais sont généralement dues à la présence de régions riches en électrons dans les couches de graphène [77].

Ces sites riches en électrons agiront comme des bases de Lewis en acceptant des protons.

Les propriétés de surface du charbon sont déterminées principalement en les quantifiant, par diverses analyses : mesure du pH au point de charge zéro, thermométrie et spectroscopie, Adsorption infrarouge, programmation de la température et méthode de Boehm.

mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption [41].

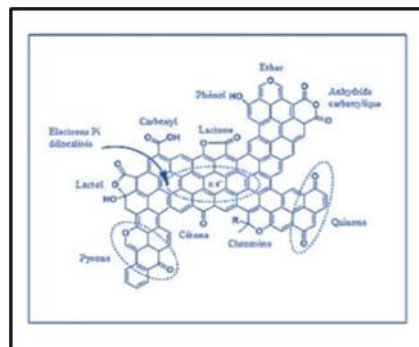


Figure I-27 : Fonctionnalités de surface d'un carbone activé

III.8.2.8 Les applications de charbon actif

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme :

- Il est utilisé dans les domaines médicaux pour éliminer les infections et les toxines de certaines maladie [78].
- Extraction d'or, d'argent et de minéraux.
- Il est utilisé dans les domaines médicaux pour éliminer les infections et les toxines de certaines maladies [38].
- Il agit comme un catalyseur et un support dans diverses interactions grâce à ses propriétés [71].

- Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
- Filtres pour cigarettes et consommables.
- Systèmes de filtration de l'air contaminé [79].

IV. Le traitement biologique

Au cours des deux dernières décennies, la thérapie biologique a connu un développement important et est considérée comme un domaine de recherche hautement prioritaire en sciences de l'environnement. Le traitement biologique implique la biodégradation qui est un processus qui se base essentiellement sur l'utilisation des microorganismes tels que les bactéries, champignons, levures [80].

Certains micro-organismes sont capables de s'adapter aux déchets liquides et de convertir les produits chimiques en produits moins nocifs [81].

IV.1 La biodégradation

La biodégradation est l'un des principaux facteurs naturels de l'élimination et du recyclage des déchets organiques. Elle se distingue de la biotransformation par le grand nombre de réactions. Cependant, certains polluants résistent à la biodégradation et persistent à long terme. Les produits qualifiés d'incompatibles sont généralement des biomatériaux insatisfaisants, dont la résistance à la biodégradation est due soit à une cytotoxicité accrue des contaminants conduisant à la stérilisation du milieu contaminé, soit à une structure chimique inaccessible aux attaques enzymatiques. La biodégradation en tant que processus de décontamination vise à développer des méthodes microbiologiques pouvant être utilisées dans des environnements publics et ouverts, pouvant être transportées à une échelle pouvant représenter des milliers de mètres carrés d'effluents ou des centaines de tonnes de sols contaminés. Ces limitations sont généralement très éloignées de l'utilisation d'enzymes purifiées dans les bioprocédés et justifient l'utilisation d'organismes vivants, principalement [82].

IV .2 Types de biodégradation

IV.2.1 Biodégradation aérobie

La biodégradation aérobie de la matière organique est le degré de modification physique et chimique auquel cette matière organique est soumise par les micro-organismes. Cela peut être affecté par des changements dans l'un des facteurs suivants :

- vitesse de décomposition des composés organiques.
- La quantité d'oxygène consommée.
- Produits résultant de la dégradation.
- activité microbienne.

IV.2.2 Biodégradation anaérobie

La biodégradation anaérobie d'une matière organique est le degré de modification physique et chimique auquel cette matière organique est soumise par des micro-organismes dans des conditions anaérobies [83].

IV.3 Les microorganismes

Le monde vivant est classé en trois catégories principales : les végétaux, les animaux et les protistes qui se distinguent des deux autres règnes par les structure relativement simple et la multiplication rapide de leurs individus [84].

Certaines de ces populations microbiologiques ont la faculté de dégrader les substances polluantes présentes dans les eaux résiduaires pour les convertir en eau, en dioxyde de carbone et en matières minérales dont l'effet polluant est moins nuisible pour les milieux récepteurs [85]. Ces micro-organismes sont à la base de l'épuration biologique qui est le procédé le plus utilisé pour restaurer la qualité de l'eau en la débarrassant de ses principales impuretés pourvu qu'elles soient plus au moins biodégradables et ne contiennent pas de toxiques qui font l'objet d'un traitement particulier (épuration physico-chimique) [86].

Parmi tous les individus du monde protiste, quater populations jouent un rôle fondamental dans le traitement [87] [84] [88]:

IV.3.1 Les bactéries

Unicellulaires, ces micro-organismes possèdent la structure interne la plus simple de toutes les espèces vivantes. Elles croissent et se multiplient en général par fission binaire. Ces cellules représentent la plus importante population de la communauté microbienne dans tous les procédés biologiques, avec souvent des concentrations qui dépassent 10⁶ bactéries/ml.

IV.3.2 Les protozoaires

De structure plus complexe que celle des bactéries, la distinction des protozoaires est plus simple. Certains groupes de protozoaires sont de redoutables prédateurs pour les bactéries. Ils ont la faculté de se déplacer et sont classifiés suivant leur mode de mouvement

(nageurs, rampants, sessiles). Ces organismes peuvent jouer un rôle important au cours du processus d'épuration par leur abondance et leurs interactions avec les bactéries épuratrices (compétition et prédation).

IV.3.3 Les algues

Ce sont des organismes photosynthétiques unicellulaires ou multi-cellulaire formant une population hétérogène. Les algues sont indésirables dans les sources d'eau car elles affectent leur goût et leur odeur. Dans le traitement, on les retrouve dans deux types de procédés uniquement : les lits bactériens ainsi que les bassins de lagunage, mais ce n'est que dans ces derniers qu'elles jouent un rôle bénéfique dans l'épuration.

IV.3.4 Le champignon

Un champignon est un eucaryote défini par une structure filamenteuse appelée « mycélien », qui est la partie végétative des champignons et qui les différencie des autres micro-organismes[89].

Les champignons sont les premiers microorganismes identifiés capables de dégrader les colorants synthétiques, et sont montrés efficaces dans certains cas comparés aux autres microorganismes [90]. Ce sont des micro-organismes classés en trois groupes en relation avec le grand rôle et la grande importance qu'ils jouent dans les domaines industriels: les champignons filamenteux, les levures et les champignons supérieurs. On distingue les champignons des plantes par l'absence de chlorophylle. C'est un organisme hétérogène qui se nourrit de matière organique vivante ou morte par la sécrétion d'enzymes à travers ses parois cellulaires. Ils contiennent également des cellules cylindriques allongées, qui peuvent avoir une longueur de 0,1 mm et 0,01 mm, et les hyphes semblent former des champignons qui s'étendent dans le sol, le bois ou un autre substrat. Leur paroi cellulaire contient normalement de la chitine et du glucane. Plus de 100 000 espèces sont connues, la plupart étant des plantes marbrières. Moins de 0,5 % des pathogènes ont été identifiés et leur mode de reproduction est sexué ou asexué [91].

IV.4 Le genre *Aspergillus*

Le nom *Aspergillus* est donné à un genre de champignons microscopiques imparfaits (Deutéromycètes), décrit pour la première fois en 1729 par Michelle (mycologue florentin) [92], et qui comprend environ 180 espèces officiellement reconnues réparties en 18 groupes (essentiellement définies d'après les caractères de l'appareil reproducteur) morphologiquement, génétiquement et physiologiquement proches [93].

Les *Aspergillus* ont une large répartition géographique, mais sont plus souvent associés aux régions à climat chaud [94].

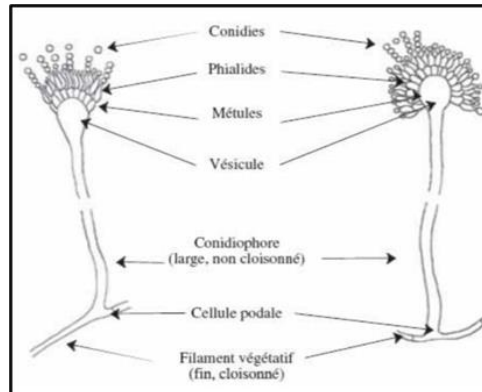


Figure I-28 : Schéma du champignon genre "Aspergillus" [95]

IV.4.1 l'*Aspergillus niger*

Aspergillus niger est un champignon ascomycète filamenteux qui est omniprésent dans l'environnement et a été impliqué dans des infections opportunistes de l'homme [96]. C'est une des espèces les plus communes du genre *Aspergillus* qui apparaît sous forme d'une moisissure de couleur noire sur les fruits et légumes, et il est considéré comme le microorganisme le plus polyvalent pour la production d'acides, de protéines et d'enzymes de valeur industrielle parmi les quelles : les cellulases, les pectinase, les xylanases, les amylases, les glucoamylases et les protéases, en plus d'une variété de composés d'intérêt pharmacologique [97].

IV.4.1.1 Taxonomie

Tableau I-4 : La position systématique d'*Aspergillus niger* [98]

Règne	Mycètes
Embranchement	<i>Amastigomycota</i>
Sous-embranchement	<i>Deuteromycotina</i>
Classe	<i>Deutoromycètes</i>
Ordre	<i>Moniliales</i>
Famille	<i>Moniliaceae</i>
Genre	<i>Aspergillus</i>
Espèce	<i>Aspergillus niger</i>

IV.4.1.2 La morphologie

➤ **Morphologie microscopique :**

- Têtes conidiennes brun foncé à noires, radiées à l'état jeune puis se séparant en colonnes plus ou moins bien définies à maturité.
- Conidiophore lisse, de 1,5 à 3 mm de long, hyalin ou brunâtre dans leur moitié supérieure.
- Vésicule globuleuse de 50 à 100 μm , supportant deux séries de stérigmates sur toute sa surface.
- Phialides (7-10 x 3-3,5) μm formées sur des mutules généralement variables, brunes.
- Conidies brunes globuleuses et ornementées (échenillées à très verruqueuses), Elles mesurent 3,5-5 μm de diamètre [95].

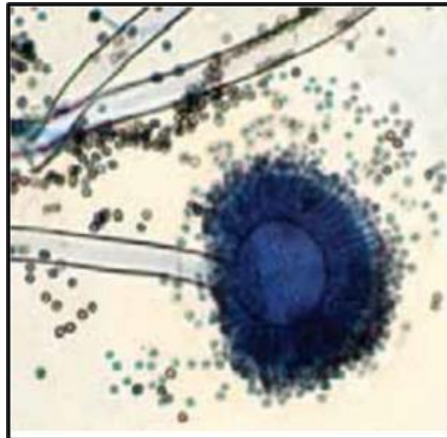


Figure I-29 : Aspect microscopique d'Aspergillus niger [95]

➤ **Aspect macroscopique**

Les colonies d'*A. niger* sont granuleuses, blanches au début, puis jaunes et, à maturité, elles deviennent noires. Le revers des colonies est incolore ou jaune pâle. Sur le milieu Czapek, *A.niger* forme des colonies à mycélium blanc ou jaune, et revers souvent incolore [95].

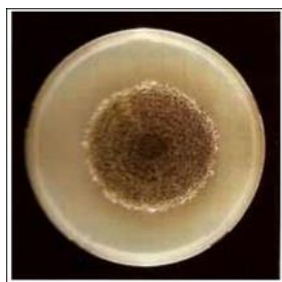


Figure I-30 : Culture de 7 jours sur gélose au malt à 25°C [95]

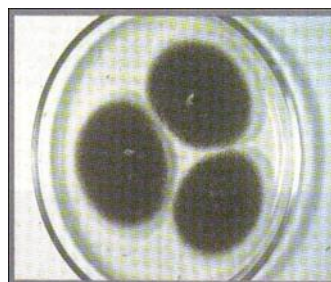


Figure I-31 : Aspect macroscopique d'*Aspergillus niger* [99]

IV.5 Facteurs affectés à la biodégradation

La recherche a montré que l'efficacité du système de traitement biologique est influencé par les paramètres opérationnelles comme : Oxygène, Température, pH, Le poids moléculaire, Structure, charge, Nature, nombre et position des substituants. L'effet de chaque facteur sur l'élimination des teintures doit être examiné avant l'utilisation du système biologique pour traiter les eaux industrielle [100].

➤ Oxygène

facteur le plus important à considérer est l'effet de l'oxygène sur la croissance cellulaire et la réduction de colorant, l'oxygène a un effet significatif sur les caractéristiques physiologique des cellules [101].

➤ Température

Dans beaucoup de système, le taux d'élimination des colorants augmente avec l'augmentation de la température, dans une gamme bien définie qui dépend du système, pour avoir un taux maximal d'élimination du colorant la température exigée tend à correspondre à la température optimale de la croissance des cultures cellulaire de 35 ° C à 45 ° C.

La diminution de l'activité d'élimination des colorants aux températures élevées peut être attribuée à la perte de viabilité cellulaire [101].

➤ Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH optimum pour l'élimination du colorant est estimé à une valeur de pH neutre ou pH légèrement alcalin et le taux d'élimination de colorant a tendance de diminuer rapidement à des valeurs du pH fortement acide ou fortement alcalin en conséquence les eaux usées colorées sont souvent réservés pour améliorer la performance de l'élimination du colorant par la culture cellulaire [101].

➤ **Le poids moléculaire, structure, charge**

Les composés les plus biodégradables sont ceux qui ont une masse moléculaire plus faible et/ou à structure chimique linéaire. De même, les forces de type Van der Waals et les interactions électrostatiques peuvent être favorisées l'adhésion des microorganismes [102].

➤ **Nature, nombre et position des substituants**

Il y a des substituants influençant la biodégradabilité des molécules organiques. Par exemple :

- ✓ Substituants favorisant la dégradation : OH, COOH, NH₂, OCH₃
- ✓ Substituants gênant la dégradation : F, Cl, NO₂, CF₃, SO₃H [102].

IV.6 La Biomasse

Formes de biomasse La biomasse est définie comme la masse totale de matière organique dans un milieu biologique. Ils se forment dans la nature ou à l'état naturel de la matière végétale vivante, ainsi que les restes d'organismes vivants et parfois les restes d'organismes [103].

IV.6.1 Sources de biomasse

Il existe de nombreuses sources d'obtention de biomasse, dont les plus importantes sont les suivantes [104] :

- Déchets de transformation du bois, tels que : granulés de bois, copeaux de bois, sciure de bois pour meubles et déchets de papeterie.
- cultures et déchets agricoles, tels que ; maïs, soja, canne à sucre, herbe, plantes ligneuses, algues, cultures et résidus de transformation des aliments.
- Biomatériaux dans les déchets solides, tels que ; papier, coton, produits en laine, nourriture, chantiers et déchets de bois.
- Excréments d'animaux et eaux usées humaines.

Chapitre II:
Moyens
expérimentaux mis en
œuvre

II.1 Technique de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des adsorbants à savoir :

- La diffraction des rayons X.
- La microscopie électronique à balayage.
- Fluorescence X
- la spectroscopie d'absorption UV-visible.

II.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la première étape de caractérisation qui suit l'obtention des échantillons. Dans le cadre de notre étude, cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier et déterminer les phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

II.1.1.1 Principe

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant, θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon et λ est la longueur d'onde des rayons X incidents et n est nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion[30].

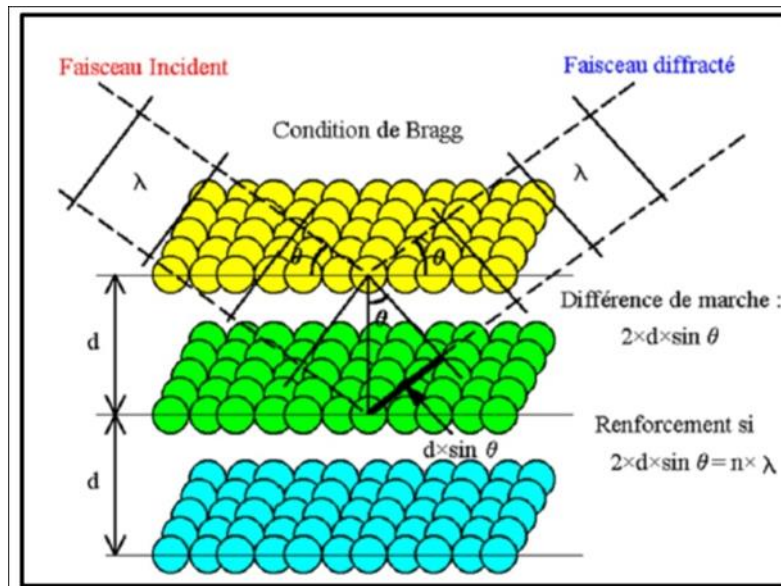


Figure II-1 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg

II.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique permet de sonder la matière à une échelle nanométrique voire atomique via un faisceau d'électrons de haute énergie.

II.1.2.1 Principe

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes particules.

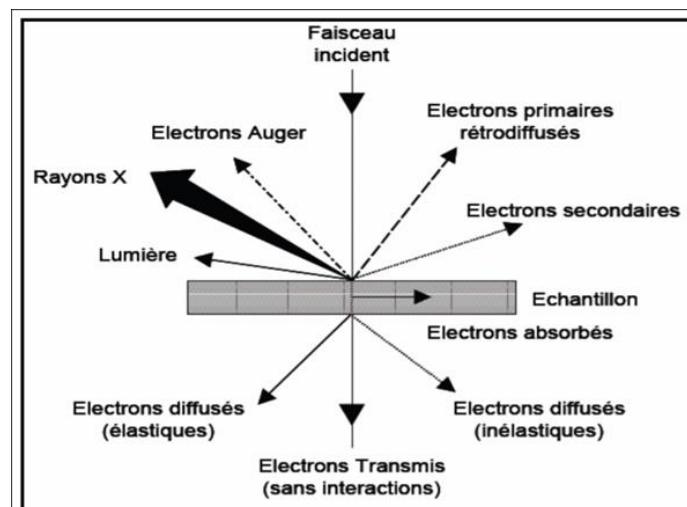


Figure II-2 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche de E_0 . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique. Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative et qualitative de l'échantillon étudié.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'information : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires) d'une part ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X) d'autre part.

II.1.3 Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X ou la fluorescence X (SFX ou FX) est une technique d'analyse chimique. Lorsque les atomes d'un échantillon sont irradiés par un rayonnement X primaire à haute énergie, des électrons sont éjectés sous forme de photoélectrons. On a alors un déficit en électrons sur un ou plusieurs couches électroniques. L'atome devient alors un ion, il est dans un état instable. Pour retrouver une meilleure stabilité, le trou laissé sur l'orbitale va être comblé par un électron provenant d'une couche électronique plus extérieure. De telles transitions sont accompagnées par une émission d'énergie, sous forme d'un rayonnement X secondaire, c'est la fluorescence.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments[30].

II.1.4 Spectrophotomètre UV_VIS

Les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'UV-visible ont été étudiées par la spectroscopie d'absorption UV-visible.

II.1.4.1 Principe

La spectroscopie d'absorption concerne des transitions de l'état fondamental vers un état excité [105]. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur l ; généralement en solution, contenant une espèce absorbante. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution.

En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible [53].

Elle est définie comme suit :

$$A = \log (I_0/I) = -\text{Log}T \quad (\text{II.2})$$

T est la transmittance définie par la relation :

$$T = (I_0/I) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

I_0 : est l'intensité lumineuse incidente et I est l'intensité lumineuse transmise [106].

La loi de Beer-Lambert indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique l (épaisseur de la solution traversé par la lumière) :

$$A = \log (I_0/I) \varepsilon l C \quad (\text{II.4})$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ε : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

l : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

C : Concentration de la substance absorbante (*mol/L*) [53].

A titre de comparaison entre les différents échantillons synthétisés, le coefficient d'extinction molaire a été calculé à partir de la formule de Beer-Lambert [53].

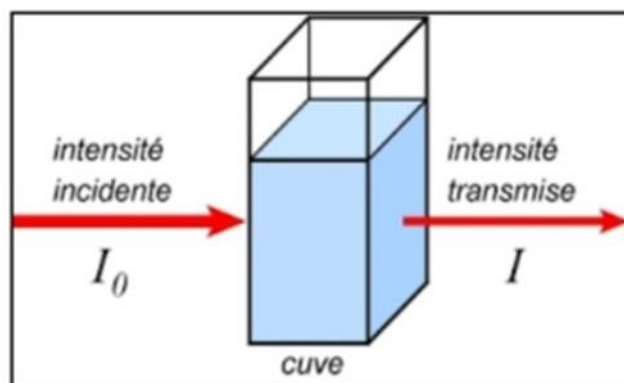


Figure II-3 : La loi de Beer Lambert [107]

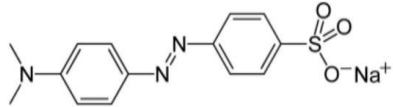
II.2 Produits chimiques utilisés et polluants étudiés

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique (Tableau II.1). Ils ont été utilisés sans purification préalable. Cependant, les propriétés physico-chimiques des polluants étudiés sont regroupées dans le (tableau II.2).

Tableau II-1 : Les réactifs et le matériel utilisés

Les produits	Les petits matériels	Les Appareillages
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Méthyl orange (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) ✓ Argile ✓ Charbon actif (source végétale) ✓ Hydroxyde de sodium (NaOH) ✓ Acide chlorhydrique (HCl) ✓ Champignon (<i>Aspergillus niger</i>) ✓ KH₂PO₄ ✓ K₂HPO₄ ✓ FeCl₃ ✓ MgSO₄ ✓ La gélose Sabouraud ✓ L'eau distillée 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Verrerie de laboratoire : - Fioles jaugées (1000 ml ,100 ml , 50 ml) - Bêchers (100 ml , 50 ml) - Flacons entonnoir. ✓ Les seringues ✓ Les filtres à seringues de 0,45 μm ✓ Barreau magnétique ✓ Spatule ✓ Bec benzène 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Spectrophotomètre UV_VISIBLE ✓ Agitateur magnétique ✓ Etuve ✓ Autoclave ✓ Balance de précision

Tableau II-2 : Propriétés chimiques et physiques de Méthyle Orange

Nom	Méthyle orange
Famille	Azoïque
Formule	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Appellation chimique	4-dimethyl amino azo benzène-4'-sulfonic acid sodium salt
Masse molaire	327.33 g/L
Solubilité dans l'eau (g/L)	5.20 à 20 °C
λ_{max} (nm)	465
pKa	3.4
Structure	
Provenance	Merck
Pureté	99.5
Dose létale ou concentration (LD)	60 mg/kg (rat, oral)

Chapitre III:
Résultats et discussions

Le traitement chimique d'adsorption consiste à utiliser des adsorbants, tels que des charbons actifs, des argiles ou des résines qui changent d'usages d'ions, pour capter et retenir les organes composés présentés dans l'organe matière. Ces adsorbants à un niveau de surface spécifique permettent d'interagir avec les molécules d'organes et de les piéger. Cette technique est souvent utilisée pour éliminer les polluants organiques présents dans les eaux ouées ou les contaminés.

Le traitement biologique par biodégradation, quant à lui, repose sur l'action des micro-organismes qui dégradent les composés organiques en utilisant ces derniers tels que source de carbone et d'énergie. Les micro-organismes, tels que les bactéries et les champignons, utilisent des enzymes pour décomposer les molécules organiques en produits plus simples et finalement en dioxyde de carbone et en eau.

Dans ce chapitre, nous donnons tous brièvement les matériaux utilisés dans cette étude, les techniques expérimentales et les méthodes impliquées dans la réalisation pratique, ainsi que les résultats obtenus. Et enfin, nous avons des terminateurs pour une étude comparative entre ces traits.

III.1 Choix des polluants

Le choix des polluants a été orienté entre autres par les critères suivants :

- ✓ Ce choix a été basé sur la résistance de cette molécule à l'oxydation.
- ✓ Des composés très utilisés dans l'industrie chimique.
- ✓ Analyse simple par spectrophotométrie UV-visible.
- ✓ Sa haute solubilité dans l'eau.

III.2 Préparation et caractérisation des échantillons d'argile

III.2.1 Argile rouge 1

III.2.1.1 Préparation des échantillons d'argile R1

L'argile que nous avons utilisée dans ce travail, est une argile de couleur rouge, prélevée du gisement : (Hoggar-Tassili) qui est situé au sud de l'Algérie (Figure III.1). L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

- Concassage des roches d'argile en morceaux par un mortier ;
- Séchage dans l'étuve pendant 24h à la température: $t= 65^{\circ}\text{C}$;
- Broyage des morceaux de l'argile dans un broyeur à boulets ;
- Tamisage de la poudre d'argile avec une colonne de tamis.



Figure III-1 : Argile R1

III.2.1.2 Caractérisation des échantillons d'argile R1

➤ **Fluorescence X**

Tableau III-1 : Composition chimique de l'argile naturelle R1 obtenue par la fluorescence X

Compounds formula	Composition (%)
SiO ₂	19.2
Al ₂ O ₃	16.3
K ₂ O	0.90
Fe ₂ O ₃	52.5
MgO	0.58
TiO ₂	0.83
Na ₂ O	1.2
CaO	2.1
P ₂ O ₅	0.51
Cl	0.70
SO ₃	4.7
MnO	0.20
ZrO ₂	0.015
Cr ₂ O ₃	0.023
BaO	0.017
CuO	0.033
Rb ₂ O	0.007
ZnO	0.032
NiO	0.013
SrO	0.015
CoO	0.001
Y ₂ O ₃	0.004
Sc ₂ O ₃	0.011

Les résultats de l'analyse chimique par la fluorescence X sont donnés dans le tableau III.1. L'analyse de l'argile montre qu'elle est composée de trois oxydes majeurs : Fe_2O_3 , SiO_2 et Al_2O_3 . Le Fe_2O_3 se présente comme la composante principale de l'argile. Il représente plus de 52 % en proportion massique. Ce qui justifie la couleur rouge de l'argile étudiée.

Tandis que, la teneur élevée en SiO_2 et Al_2O_3 montre que les échantillons sont des aluminosilicates ; propriété caractéristique des phyllosilicates.

Par ailleurs, la teneur aux deux oxydes CaO et SO_3 est un peu élevée indiquant l'existence de la calcite et la pyrite, respectivement. Par ailleurs, les autres composés sont en proportion mineurs[108].

➤ Diffraction des rayons X (DRX)

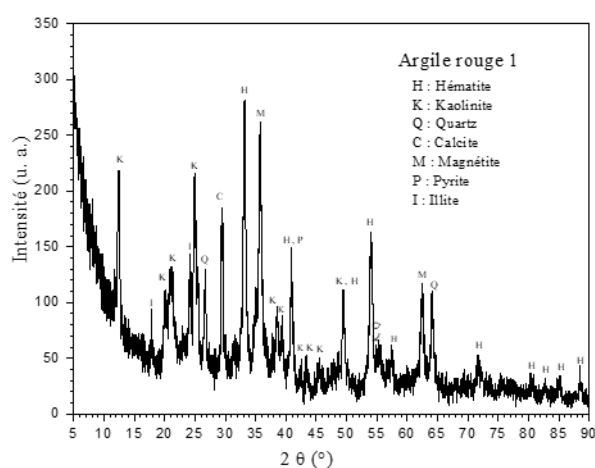


Figure III-2 : Diffractogramme RX d'argile R1

On rapporte sur la figure III.2, le diffractogramme de l'argile étudiée. On observe que la majorité des pics de diffraction sont attribués à l'hématite ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, comme montre la fiche JCPDS 33-0664. On voit que le diffractogramme montre également la présence de quelques pics qui correspondent aux minéraux suivants : le quartz, la kaolinite, l'illite, la magnétite, la pyrite et la calcite, comme indiquent les fiches JCPDS : 46-1045, 14-0164, 43-0685, 19-0629, 42-1340 et 47-1743, respectivement. Par conséquent, les résultats de diffraction des rayons X confirment que l'hématite ou l'oxyde de fer est le minéral le plus dominant dans l'argile[108].

➤ Microscope électronique à balayage

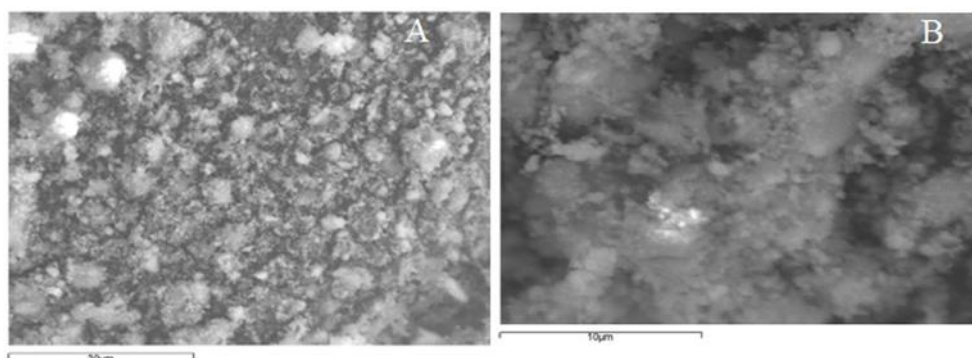


Figure III-3 : Image MEB d'argile RI (A : avant l'adsorption, B : après l'adsorption)

La caractérisation de la morphologie de l'argile a été réalisée par le microscope électronique à balayage (MEB). La figure (III.3) montre que l'argile est composée de grains microscopiques de différentes tailles et de forme irrégulière, uniformément répartis à la surface.

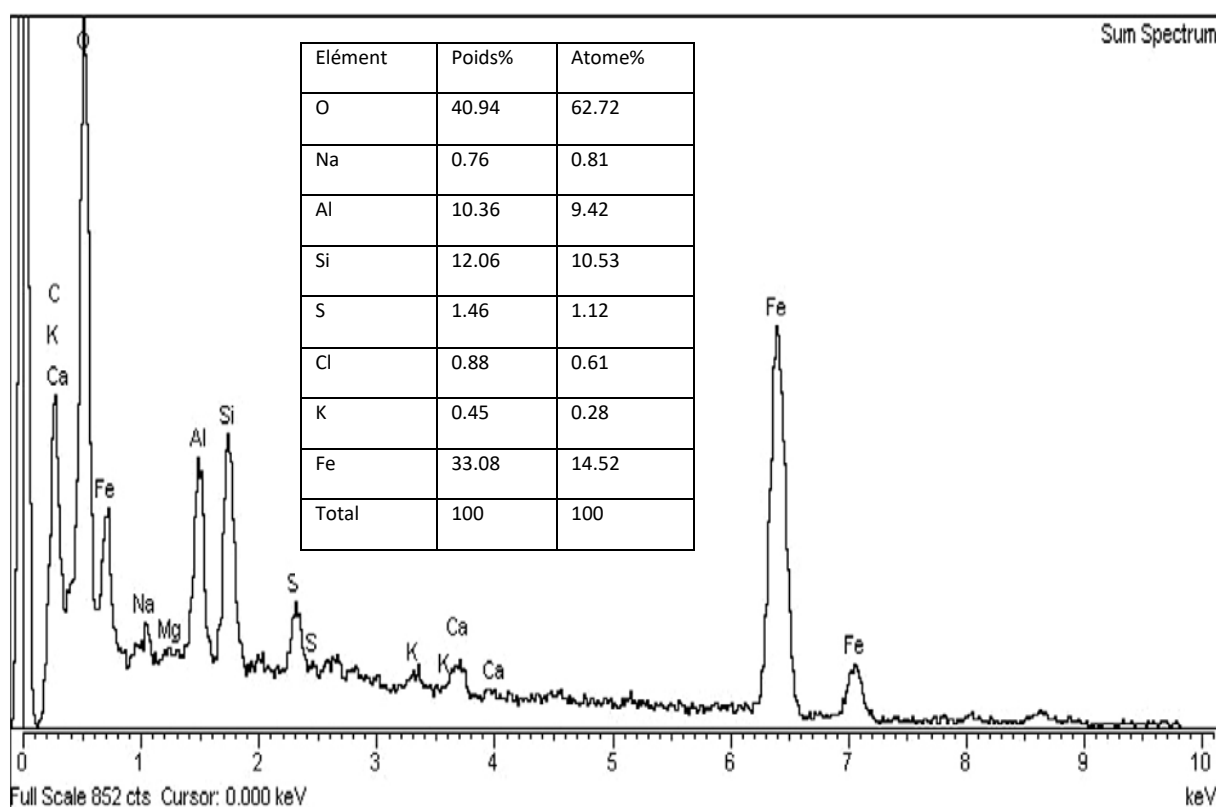


Figure III-4 : Spectre EDS et pourcentages atomiques et massiques des éléments d'argile RI

Pour déterminer la composition chimique et la concentration des éléments dans l'argile, une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDS) a été effectuée. Le

spectre EDS de la Figure (III.4) qui présente des pics bien définis, confirme la présence des éléments chimiques suivants : Si, Al, Fe, Cl, Na, k, O et S. Ceci est également confirmé par la fluorescence (Tableau III.1). Les pourcentages atomiques et massiques des éléments sont résumés dans le tableau inséré dans (la figure III.4). On observe clairement la prédominance des pics de d'oxygène et de fer, ce qui confirme la présence d'hématite dans le film d'analyse[108].

III.3.2 Argile rouge 2

III.3.2.1 Préparation des échantillons d'argile R2

C'est une argile de couleur rouge, prélevée à Tamanrasset qui est situé au sud de l'Algérie. L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

- Concassage des roches d'argile en morceaux par un mortier ;
- Séchage dans l'étuve pendant 24h a la température: $t= 65^{\circ}\text{C}$;
- Broyage des morceaux de l'argile dans un broyeur à boulets ;
- Tamisage de la poudre d'argile avec une colonne de tamis.



Figure III-5 : Argile R2

III.3.2.2 Caractérisation des échantillons d'argile R2

➤ Fluorescence X

Tableau III-2 : Composition chimique de l'argile naturelle R2 obtenue par la fluorescence X

Compounds formula	Composition (%)
SiO ₂	49.8
Al ₂ O ₃	30.9
K ₂ O	4.5
Fe ₂ O ₃	8.9
MgO	1.4
TiO ₂	0.99
Na ₂ O	0.49
CaO	1.7
P ₂ O ₅	0.10
Cl	0.45
SO ₃	0.42
MnO	0.042
ZrO ₂	0.046
Cr ₂ O ₃	0.099
BaO	0.067
CuO	0.063
Rb ₂ O	0.02
ZnO	0.055
NiO	0.007
SrO	0.021
CoO	0.005
Y ₂ O ₃	0.001
Ga ₂ O ₃	0.007
Br	0.005
Nb ₂ O ₅	0.006
PbO	0.008

Les résultats de l'analyse chimique par la fluorescence X sont donnés dans le (Tableau III.2) L'analyse de l'argile montre qu'elle est composée de deux oxydes majeurs : SiO₂ et Al₂O₃. Le SiO₂ se présente comme la composante principale de l'argile. Il représente plus de 49 % en proportion massique.

Tandis que, la teneur élevée en SiO₂ et Al₂O₃ montre que les échantillons sont des aluminosilicates ; propriété caractéristique des phyllosilicates.

Par ailleurs, la teneur aux deux oxydes Fe₂O₃ et K₂O est un peu élevée. Par ailleurs, les autres composés sont en proportion mineurs[109].

➤ Diffraction des rayons X (DRX)

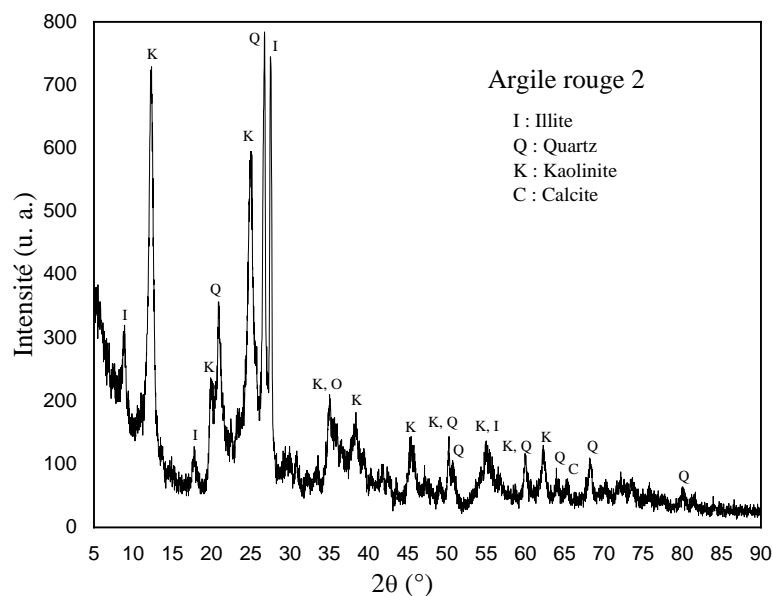


Figure III-6 : Diffractogramme RX d'argile R2

La figure III.6 montre le diagramme de diffraction de l'argile étudiée. Les minéraux suivants ont été observés : quartz, illite, kaolinite et calcite. Ces minéraux sont cohérents avec les données de la littérature pour les fichiers JCPDS : 46-1045, 43-0685 et 14-0164, respectivement.

➤ **Microscope électronique à balayage :**

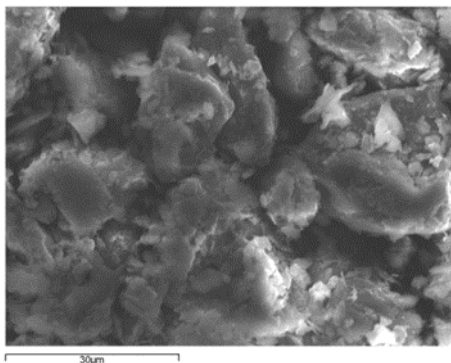


Figure III-7 : Image MEB d'argile R2

La caractérisation de la morphologie de l'argile a été réalisée par le microscope électronique à balayage (MEB). Figure (III.7) montre que l'argile est composée de grains microscopiques de différentes tailles et de forme irrégulière, uniformément répartis à la surface.

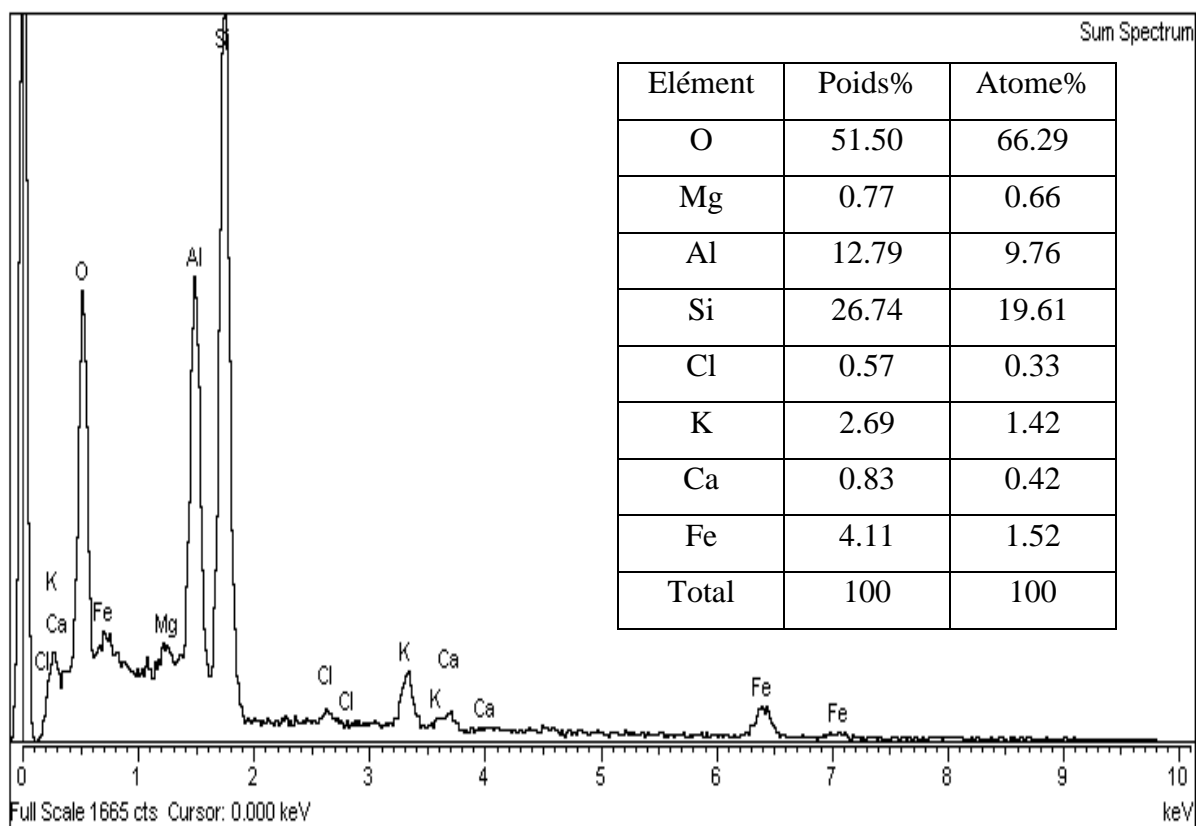


Figure III-8 : Spectre EDS et pourcentages atomiques et massiques des éléments d'argile R2

Pour déterminer la composition chimique et la concentration des éléments dans l'argile, une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDS) a été effectuée. Le spectre EDS de la Figure III.8 qui présente des pics bien définis, confirme la présence des éléments chimiques suivants : Si, Al, Fe, Cl, Mg, k, Ca, O. Ceci est également confirmé par la fluorescence (Tableau III.4). Les pourcentages atomiques et massiques des éléments sont résumés dans le tableau inséré dans (la figure III.8). On observe clairement la prédominance des pics de d'oxygène et de Si, ce qui confirme la présence de Quartz dans le film d'analyse[109].

III.4 Préparation des solutions

III.4.1 Préparation de la solution mère

On a préparé des solutions mère en colorants de concentration $C_0=10^{-4}$ mol/L. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation magnétique. Le PH de solution mère est de 7,2.



Figure III-9 : Balance Analytique



Figure III-10 : Solutions mère (MO)

III.4.2 Préparation des solutions diluées

A partir de solution mère déjà préparées nous avons pris les volumes suivants en ml (10, 50, 100). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (1000 ml) pour obtenir les concentrations des solutions préparées (10^{-5} , 5×10^{-6} , 10^{-6}) mol/L.

III.5 Caractéristiques spectrales de polluant

III.5.1 Spectre UV-Visible du Méthyle Orange (MO)

Avant d'établir la courbe d'étalonnage, un balayage spectral (figure III.11) a été effectué à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 650 nm afin d'identifier la longueur d'onde λ_{\max} où l'absorbance maximale.

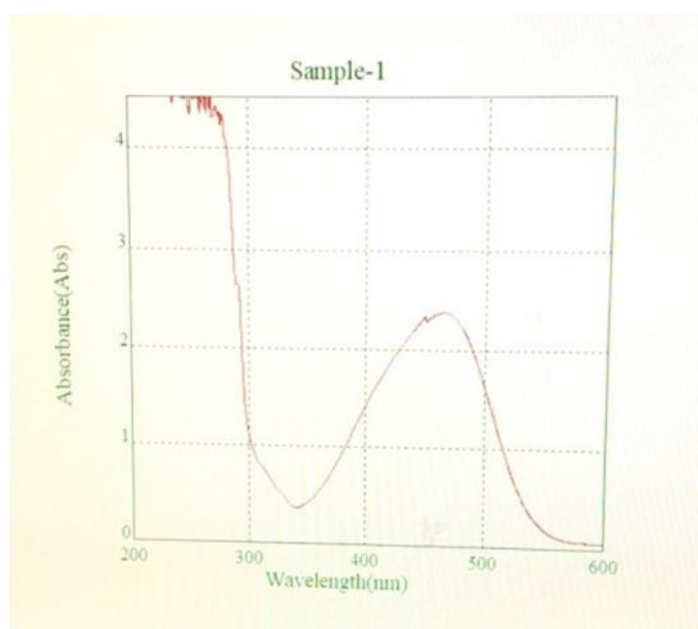


Figure III-11 : Balayage spectral de la solution de Méthyle Orange

D'après la figure, la longueur d'onde d'absorption maximale de MO est 465nm.

III.5.2 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Les différents échantillons méthyle orange (MO) prélevés au cours du traitement, ont été analysés par un spectrophotomètre « JENWAY 6850 UV/Vis spectrophotomètre », à une longueur d'onde correspondante au maximum d'absorbance du colorant ($\lambda_{\max} = 465\text{nm}$). Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

Le spectrophotomètre de marque « JENWAY 6850 », possédant une gamme spectrale de 190 à 1100 nm. Précision longueur d'onde : +/- 0,3 nm (BP0.5 et 1 nm) +/-0,5 nm (BP 2 / 4 et

5 nm) - reproductibilité : +/- 0,2 nm. Une cellule en quartz de 10 mm a été employée. Deux sources de lumière sont utilisées : une lampe visible tungstène halogène et une lampe UV au deutérium. La vitesse de balayage 100 à 2000 nm min⁻¹. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau ultra pure. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.



Figure III-12 : Image de la spectroscopie UV-Vis de Type (JENWAY 6850)

La courbe d'étalonnage du méthyle orange est montrée sur la figure III.13:

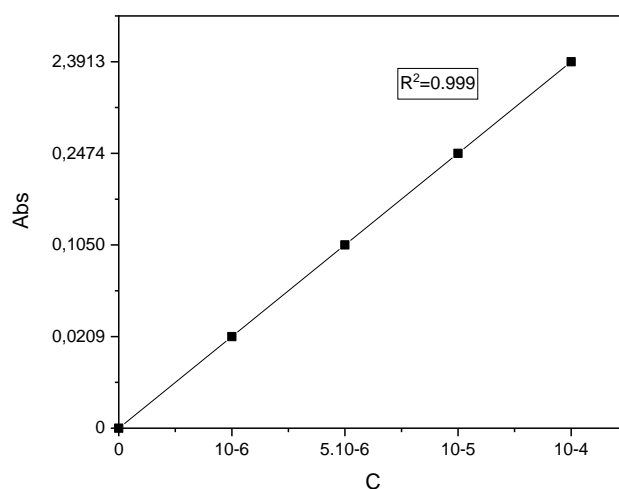


Figure III-13 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange

III.6 Etude d'adsorption

III.6.1 Cinétique d'adsorption du MO

Cette étude a pour objectif de vérifier si le colorant méthyle orange s'adsorbe bien sur les adsorbants et aussi de comparer leurs efficacités. Elle nous permettra de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant.

Toutes les études d'adsorption de MO menées dans un bécher de 50 ml parfaitement agité par un agitateur magnétique continue ($V_{Ag}=200$ tr/mn) à température ambiante ($22\pm 2^\circ\text{C}$) pendant 1h. Afin d'éviter la photodégradation de la MO, les béchers contenant le mélange adsorbat/adsorbant sont recouverts de papier aluminium.

A l'instant $t = 0$ min, débute la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussi effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés à 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 et 60 minutes. Les échantillons contenant de la poudre de l'adsorbant sont filtrés sur filtres Millipores. Les échantillons sont analysés par spectrométrie UV-Visible dans $\lambda_{\max} = 465\text{nm}$.

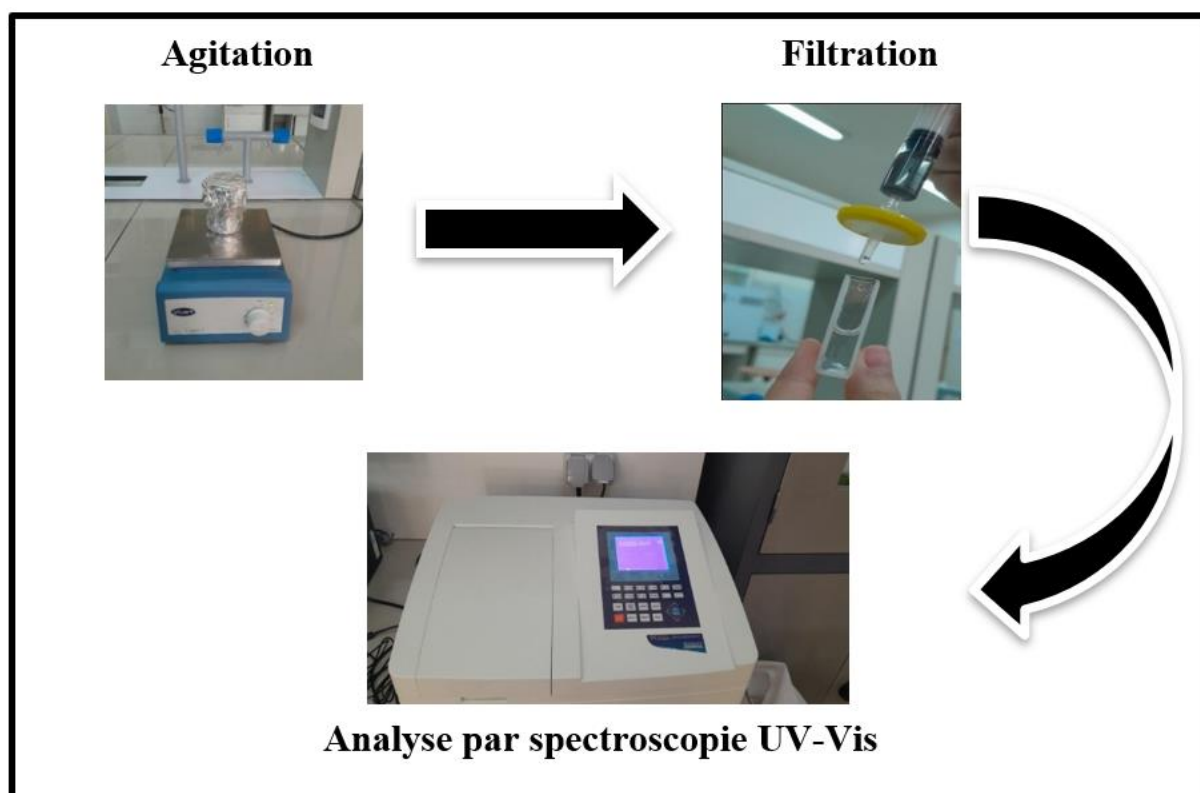


Figure III-14 : Cinétique d'adsorption du MO

III.6.2 Etude de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité du substrat (masse ou volume) adsorbée par unité du poids d'adsorbant. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, pH et concentration du polluant...etc) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, la masse de l'adsorbant...etc).

III.6.3 Etude paramétrique

III.6.3.1 L'influence de la masse sur l'adsorption

L'effet de la concentration initiale d'argile et le charbon actif sur l'efficacité de l'adsorption de MO ($C=10^{-5} \text{ mol/L}$) a été étudié pour des concentrations en argile (R1, R2) et charbon actif comprise entre 0.5 et 3 g/L. Les résultats obtenus ont montré que la concentration de méthyl orange dans la solution filtrée diminue avec le temps à de faibles concentrations (0,5 g/L et 1 g/L) des adsorbants, où plus la concentration est élevée, plus l'absorption est importante, et cela est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs des adsorbants, ce ratio s'explique par la saturation de ces sites actifs. Contrairement à la forte concentration d'adsorbants (3 g/L), où nous avons constaté une diminution quasi inexistante de la concentration de MO dans la solution, Cela s'explique par l'apparition d'une accumulation de particules d'argile qui se collent les unes aux autres, ce qui empêche l'arrivée de toutes les particules polluantes sur les sites actifs.

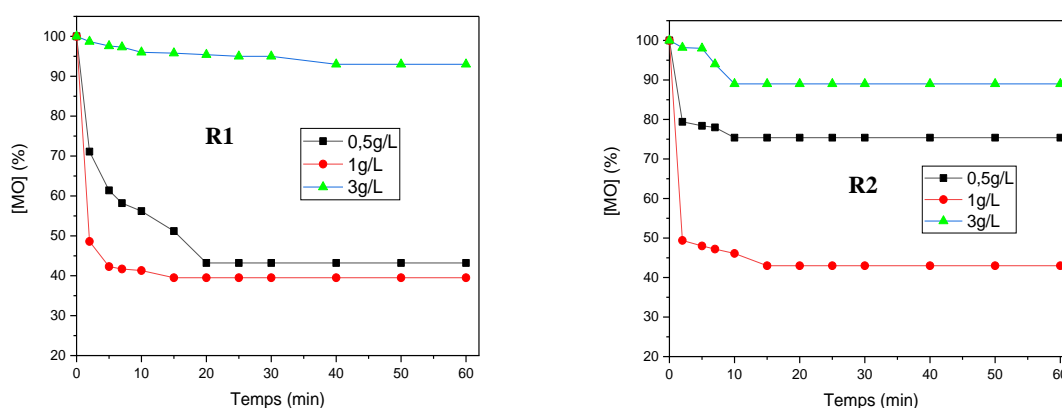


Figure III-15 : Effet de la masse d'argile R1 et R2 sur la cinétique d'adsorption de méthyl orange $[MO]= 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Dans laquelle le charbon actif a été utilisé pour traiter une solution contenant du méthyl orange. Selon les résultats présentés, nous pouvons conclure que :

- À une concentration de 1 g/L de charbon actif et Après 15 minutes, il y a une diminution moyenne de 30% de la proportion de méthyl orange dans la solution.
- À une concentration de 0,5 g/L de charbon actif et Après 15 minutes, il y a une diminution moyenne de 24,6% de la proportion de méthyl orange dans la solution.

- À une concentration de 3 g/L de charbon actif et Après 60 minutes, il y a une diminution de 7% de la proportion de méthyl orange dans la solution.

Ces résultats suggèrent que l'efficacité du charbon actif dans l'élimination du méthyl orange dépend de la concentration utilisée ver 1g/L (Figure III.16).

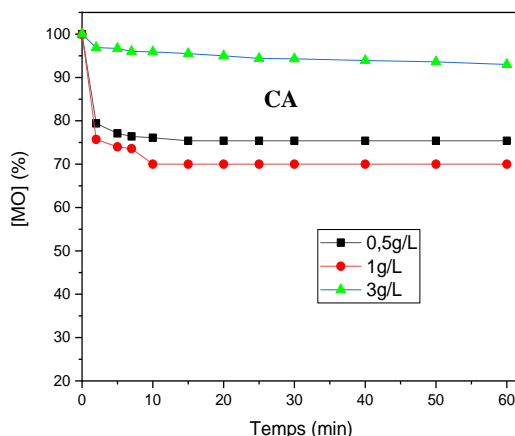


Figure III-16 : Effet de la masse de charbon actif sur la cinétique d'adsorption de méthyl orange $[MO] = 10^{-5} \text{ mol/L}$.

III.6.3.2 Effet de la concentration initiale en substrat [MO]

L'influence de la concentration initiale de MO a été étudiée à la température ambiante, pour des concentrations fixes en adsorbant (argile ou charbon) 1 g/L, et des concentrations en MO comprises entre 10^{-5} et 10^{-6} mol/L . On constate, que L'élimination de MO est plus rapide pour des concentrations plus faibles. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de MO adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions restent libres dans la solution, donnant un rendement faible (Figure III.17).

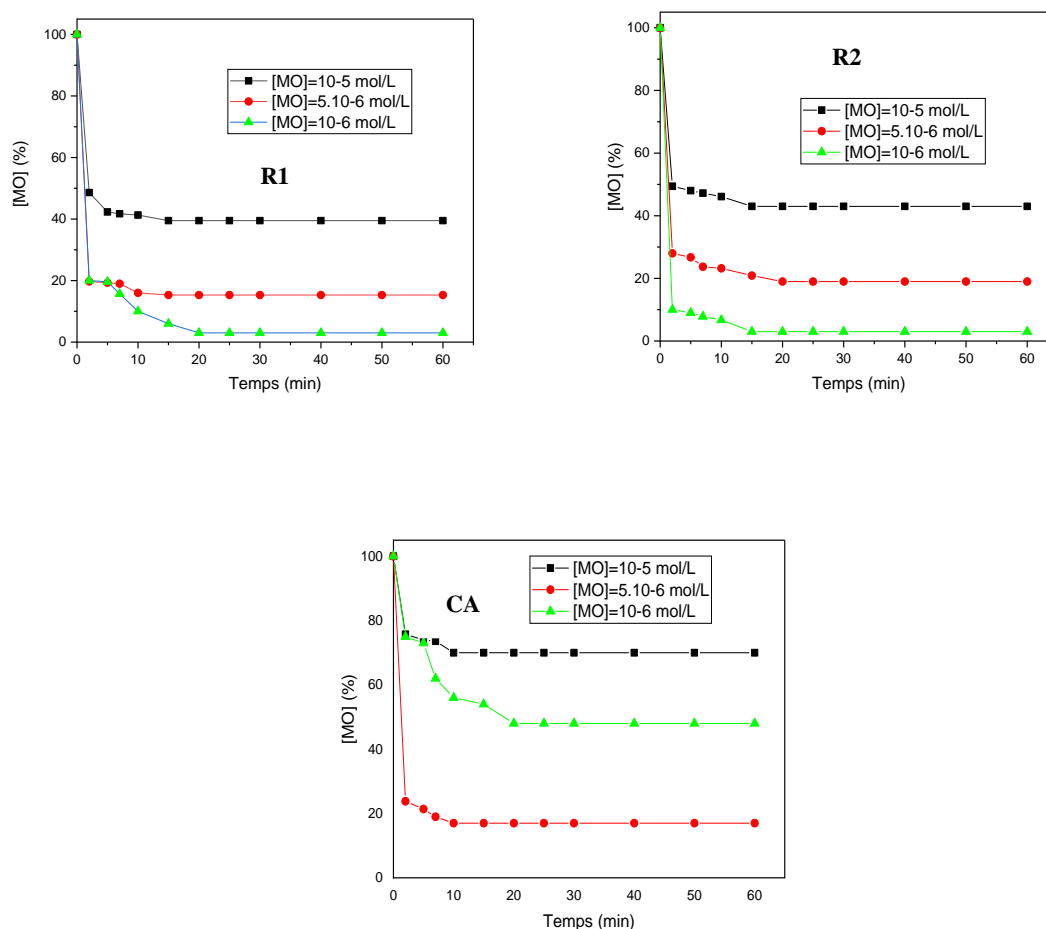


Figure III-17 : Influence de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption :
 $[Argile R1] = 1 \text{ g/L}$, $[Argile R2] = 1 \text{ g/L}$, $[Charbon Actif] = 1 \text{ g/L}$, $[MO] = 10^{-5}$,
 $5 \cdot 10^{-6}$, et 10^{-6} mol/L

III.6.3.3 L'influence du pH sur l'adsorption

Le pH du milieu joue un rôle capital dans le processus d'adsorption. Il impose directement la charge superficielle des solides et celle du soluté. En outre, pour l'application à l'échelle industrielle au traitement des eaux résiduaires, il est important de connaître le pouvoir adsorbant des matériaux au pH imposé par ces eaux.

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du MO, a été étudié sur une large gamme de pH=3, 10. Avec une concentration initiale de 10^{-6} mol/L , une masse de l'adsorbant de 1g/L et à température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de chlorure d'hydrogène (HCL) pour le milieu acide et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour le milieu basique.

Les résultats montrent que la concentration de Méthyl Orange restant dans la solution filtrée diminue avec la diminution de la valeur du PH (c'est-à-dire dans un pH acide inférieur à 7), et nous avons également remarqué une augmentation du pourcentage de Méthyl Orange à des valeurs de PH élevées (c'est-à-dire dans un PH de base supérieur à 7). Ceci peut être expliqué par :

Dans le milieu acide, la capacité d'adsorption du colorant MO sur les deux adsorbants charbon actif et l'argile augmente de manière significative avec la diminution du PH. En revanche, à pH fortement acide, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre la surface de deux adsorbants fortement chargée positivement et la forme acide (anionique) du colorant chargé négativement. Et dans le milieu basique, la capacité d'adsorption du colorant MO diminue avec l'augmentation du pH, cette diminution peut être expliquée par :

En milieu basique, la charge du solide est négative, il y a donc une répulsion électrostatique entre la charge négative du solide (charbon actif et de l'argile) et la forme anionique du colorant MO.

La faible adsorption des colorants à pH basique est accentuée par une compétition à l'adsorption des ions hydroxydes qui occupent les sites actifs. Un même résultat a été obtenu par Aboua, Kouassi Narcisse, et al [110] (Figure III.18).

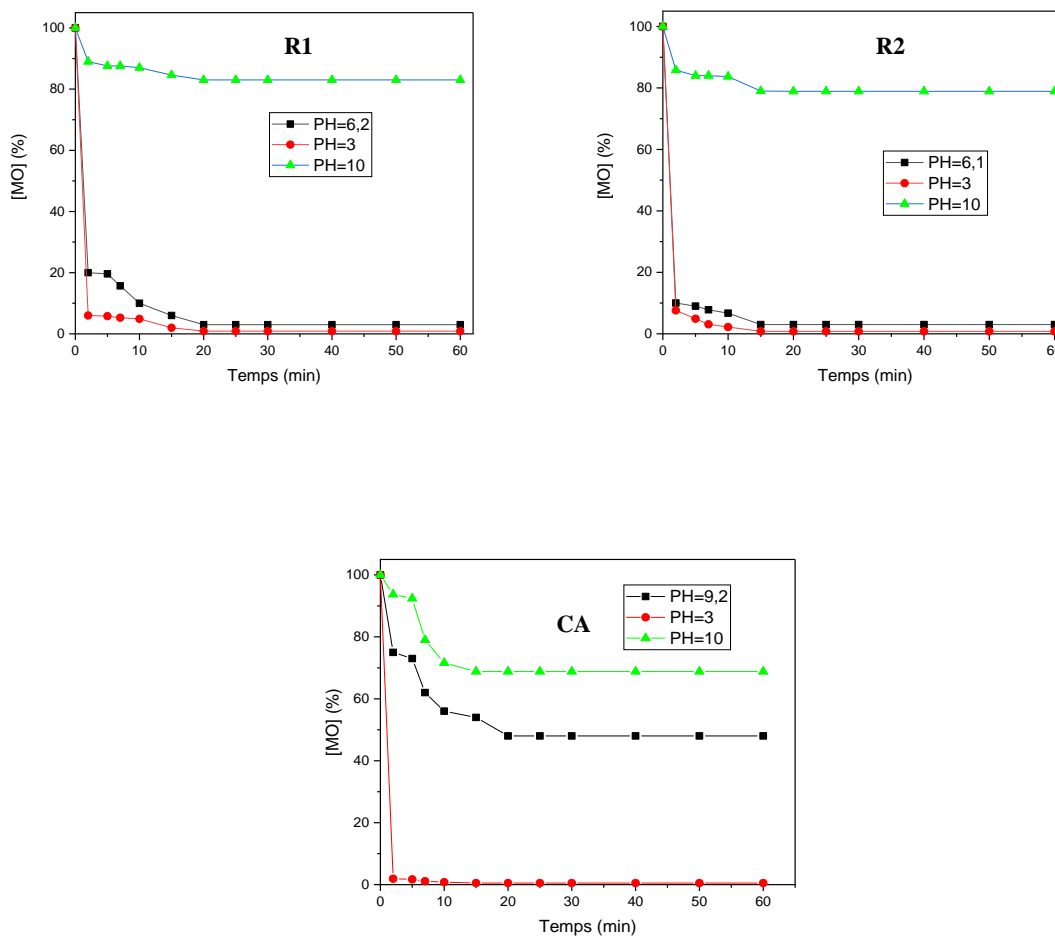


Figure III-18 : Influence de pH du milieu sur l'adsorption de méthyl orange $[MO] = 10^{-6}$ mol/L, sur $[R1, R2, \text{Charbon Actif}] = 1\text{g/L}$

III.6.4 Aspects de la solution de MO avant et après le traitement physique

Les figures III.19, III.20 présentée ci-dessous montre l'aspect d'effluent de MO avant et après le traitement par l'adsorption aux conditions optimales.



Figure III-19 : Aspect d'effluent de MO avant et après le traitement par l'adsorption sur l'argile

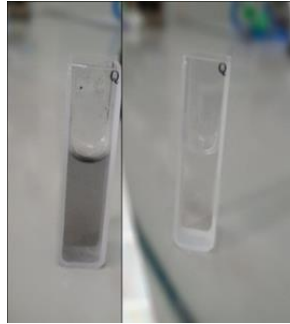


Figure III-20 : Aspect d'effluent de MO avant et après le traitement par l'adsorption sur charbon actif

Le traitement de l'effluent de méthyle orange. Lorsque la couleur de la solution passe de l'orange au transparent, cela indique généralement que le composé de méthyle orange a été éliminé de la solution. Ce changement de couleur peut être dû à un processus d'adsorption.

L'adsorption est un processus par lequel des substances sont retenues à la surface d'un matériau, formant ainsi une couche de molécules adsorbées. Dans le cas du traitement de l'effluent de méthyle orange, un matériau adsorbant efficace a été utilisé pour éliminer le composé de la solution. Lorsque le méthyle orange est adsorbé sur le matériau, la couleur de la solution change car le composé responsable de la coloration est éliminé.

III.7 Etude de la biodégradation

Le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

1. La souche du champignon (*Aspergillus niger*) est ensemencé dans des boîtes Pétri contient le gélose Sabouraud, et conservées dans un endroit sec dans l'étuve pendant une semaine, afin de favoriser sa croissance.

2. Milieu de culture

Dans ce travail nous avons utilisé un milieu spécifique qui est nécessaire à la croissance des microorganismes *Aspergillus niger*.

La préparation de milieux de culture est en dissolution 1g de (KH_2PO_4), 1g de (K_2HPO_4), 40 mg de (MgSO_4), 4mg de (FeCl_3) dans 1000 ml d'eau distillée et en placé sous agitation pour faciliter l'homogénéisation des différents composants. puis stérilisez-le avec un autoclave.

3. Dans des flacons en 250 ml mettre 50 ml de milieu de culture autoclavé et inoculé ce milieu par la souche du champignon (*Aspergillus niger*) séparément, ensuite nous avons ajouté 50 ml d'une solution de MO de concentration $C=10^{-5}$ mol/L. Les flacons inoculés ont été incubés dans un incubateur sous agitation ($V_{ag} = 50$ rpm) pour une période de 27 jours.
4. Au fil des jours, près du bec benzène, des prélèvements des échantillons à partir des solutions inoculées et incubées ont été filtrés sur filtres Millipores stérile afin d'éviter toute interférence d'absorbance provenant des débris cellulaires ou autres en suspension. Le surnageant obtenu a fait l'objet d'une mesure de la DO à une longueur d'onde de 465 nm.

III.7.1 Cinétique de biodégradation du MO par champignon (*Aspergillus niger*)

La cinétique de dégradation du méthyle orange par une souche de champignon. La cinétique étudie les taux de réaction et les changements qui se produisent au fil du temps.

Pour comprendre la cinétique de dégradation du méthyle orange par la souche de champignon, il est nécessaire de mesurer le rendement de dégradation à différents intervalles de temps. Cette mesure permet de déterminer comment la concentration du méthyle orange évolue au fil du temps en présence de la souche de champignon.

En général, une courbe de dégradation typique montre une diminution progressive de la concentration du composé au fur et à mesure que le temps s'écoule. Cependant, la vitesse de dégradation peut varier en fonction de plusieurs facteurs, tels que la concentration initiale du méthyle orange, la température, le pH, la concentration en nutriments, etc.

Pour étudier la cinétique de dégradation, on peut mesurer périodiquement la concentration de méthyle orange dans un échantillon à différents moments, puis tracer un graphique représentant la concentration en fonction du temps. Cette courbe peut suivre différents modèles de cinétique de réaction, tels que la cinétique de premier ordre, de second ordre, etc.

En analysant la courbe de dégradation du méthyle orange par la souche de champignon en fonction du temps, il est possible de déterminer le taux de dégradation, la constante de vitesse ou d'autres paramètres cinétiques qui peuvent aider à évaluer l'efficacité et la faisabilité du traitement (figure III.21).

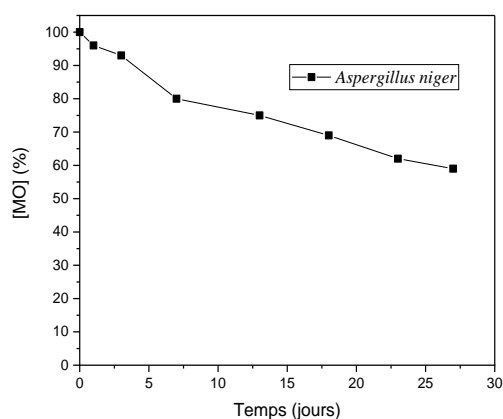


Figure III-21 : Influence de champignon sur la biodégradation de méthyl orange,

$$[MO]=10^{-5} \text{ mol/L}$$

Il est intéressant de constater que nous avons observé une diminution de la concentration de méthyl orange (MO) dans la solution filtrée au fil des jours grâce à la biodegradation par *Aspergillus niger*. La diminution de la concentration de MO peut être attribuée à l'action des enzymes produites par la souche de champignon.

Aspergillus niger est connu pour sa capacité à produire une variété d'enzymes, notamment des enzymes oxydatives et hydrolytiques, qui peuvent dégrader différents composés organiques. Dans le cas de la biodegradation de MO, il est possible que les enzymes produites par *Aspergillus niger* aient dégradé le colorant, entraînant ainsi une diminution de sa concentration dans la solution.

Les enzymes oxydatives, telles que les peroxydases et les laccases, peuvent catalyser l'oxydation du MO, le transformant en produits moins colorés ou non colorés. Les enzymes hydrolytiques, comme les estérases et les glycosidases, peuvent rompre les liaisons chimiques dans la structure du MO, le dégradant en produits plus simples et moins colorés. Il est donc possible que la biodegradation de MO par *Aspergillus niger* prenne du temps et que la concentration résiduelle diminue progressivement au cours des 27 jours.

En résumé, la diminution de la concentration de méthyl orange dans la solution filtrée peut être expliquée par l'action des enzymes produites par *Aspergillus niger*, qui ont dégradé le colorant au fil du temps (figure III.21).

III.7.2 Etude de la biomasse de champignon (*Aspergillus niger*)

L'étude de la biomasse du champignon *Aspergillus niger* implique généralement la quantification de sa croissance et de sa production de biomasse.

La Culture du champignon : Le champignon *Aspergillus niger* peut être cultivé en laboratoire sur un milieu de culture approprié. Des milieux couramment utilisés incluent le bouillon de Sabouraud, le bouillon de Czapek-Dox ou le bouillon de malt. Les conditions de culture, telles que la température, le pH et l'agitation, doivent être optimisées pour favoriser la croissance du champignon.

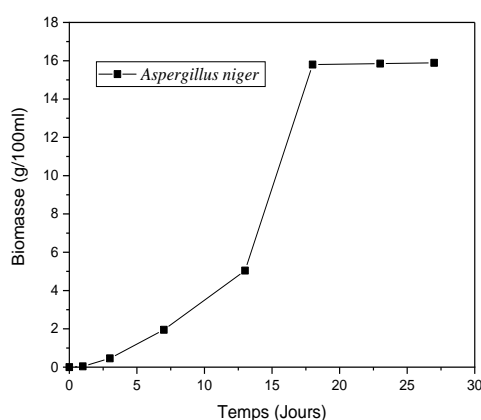


Figure III-22 : Evolution de la concentration en biomasse (g/100ml) en fonction du temps(J) pour champignon *Aspergillus niger*.

La croissance rapide de la souche observée au fil des jours peut être attribuée à des conditions favorables de culture, telles que des nutriments adéquats, une température optimale et un environnement propice. Lorsque ces conditions sont réunies, les champignons peuvent se développer rapidement et atteindre leur biomasse maximale.

La stabilisation de la biomasse vers le 27 jours de culture indique que les champignons ont atteint leur pleine croissance et que leur taux de reproduction a diminué. À ce stade, la quantité de biomasse produite reste relativement stable.

La mention d'une valeur de 15,89 g / 100 ml peut être expliquée par la consommation de méthyl orange par le champignon. Le méthyl orange est un colorant qui est souvent utilisé en laboratoire pour visualiser la croissance des champignons ou d'autres micro-organismes. Si le champignon est capable de consommer le méthyl orange comme source de nutriments, il peut l'utiliser pour sa croissance et sa reproduction, ce qui peut entraîner une réduction de la

quantité de méthyl orange dans le milieu de culture. Cela peut expliquer la diminution de la concentration de méthyl orange observée au fil du temps et la corrélation avec la croissance de la biomasse du champignon (Figure III.22).

La contribution de l'adsorption des polluants organiques sur les argiles locaux peut jouer un rôle important dans le processus de dépollution. Les argiles sont connues pour leur capacité d'adsorption élevée en raison de leur structure poreuse et de leur surface spécifique importante.

Lorsque des polluants organiques sont présents dans un milieu contaminé, ils peuvent être adsorbés par les particules d'argile grâce à des interactions physiques et chimiques. Les interactions physiques comprennent des forces d'attraction telles que les forces de van der Waals et l'adsorption par capillarité, tandis que les interactions chimiques impliquent des réactions d'échange d'ions ou de complexation.

L'adsorption sur les argiles peut contribuer à la rétention des polluants organiques dans le sol ou les sédiments, les empêchant ainsi de se propager dans l'environnement. Cependant, il convient de noter que l'adsorption n'élimine pas complètement les polluants, mais les retient temporairement.

Après l'adsorption initiale, les polluants organiques peuvent subir une biodégradation par des souches microbiennes présentes dans le milieu. Les microorganismes, tels que les bactéries et les champignons, peuvent utiliser les polluants organiques comme source de nutriments, les dégradant ainsi en produits moins toxiques.

La biodégradation des polluants organiques peut être favorisée par l'adsorption sur les argiles, car cela les concentre dans les zones où les microorganismes sont plus abondants. De plus, l'adsorption peut protéger les polluants organiques de la dégradation chimique, en les préservant des réactions avec des agents oxydants ou d'autres composés réactifs.

Cependant, la biodégradation des polluants organiques dépend de nombreux facteurs, tels que la disponibilité des nutriments, les conditions environnementales (température, pH, humidité, etc) et la présence de souches microbiennes capables de dégrader spécifiquement les polluants concernés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le traitement de l'eau comprend plusieurs étapes telles que la filtration, la désinfection et la purification.

La purification de l'eau vise à éliminer les produits chimiques indésirables et les contaminants potentiels présents dans l'eau. Cela peut inclure des processus de déchloration pour éliminer le chlore résiduel, des techniques d'adsorption pour éliminer les substances organiques et des procédés de filtration avancés pour éliminer les produits pharmaceutiques et les métaux lourds.

Il est essentiel de mettre en place un système de traitement de l'eau efficace et régulièrement entretenu pour garantir une eau potable de qualité. Cela contribue à prévenir les maladies d'origine hydrique et à promouvoir la santé et le bien-être de la population.

Ensuite, des expériences d'adsorption ont été réalisées en utilisant ces deux argiles locales pour éliminer le méthyl orange. Les résultats ont montré que R1 présente une meilleure capacité d'adsorption que R2, ce qui peut être attribué à la présence de l'oxyde de fer qui favorise l'interaction avec le polluant organique. De plus, il a été observé que l'adsorption du méthyl orange sur les deux argiles suit un modèle cinétique de pseudo-second ordre, ce qui suggère une adsorption chimique.

Parallèlement, des expériences de biodégradation ont été réalisées en utilisant des champignon spécifiques (*Aspergillus niger*) capables de dégrader le méthyl orange. Les résultats ont montré que la biodégradation du méthyl orange est possible, mais à un taux plus lent par rapport à l'adsorption chimique. Cela peut être dû à la complexité de la structure chimique du méthyl orange, qui nécessite des enzymes spécifiques pour sa dégradation.

Ce travail a démontré que l'adsorption chimique utilisant des argiles locales et charbon actif est une méthode efficace pour l'élimination du méthyl orange. Cependant, la biodégradation peut également être une alternative viable, bien qu'elle soit plus lente. Ces résultats sont importants pour la mise en place de méthodes de traitement des eaux usées contenant du méthyl orange, afin de réduire son impact sur l'environnement.

En conclusion, l'étude a démontré que l'adsorption du colorant Méthyl Orange est plus efficace à des concentrations faibles de substrat et à un pH faible. L'utilisation d'argile et de charbon actif comme adsorbants a été recommandée, avec une masse idéale de 1 g/L. De plus,

l'élimination chimique par adsorption a été jugée plus efficace que l'élimination biologique par biodégradation, avec une capacité d'élimination plus rapide.

On déduit, l'adsorption des polluants organiques sur les argiles locales peut contribuer à leur rétention et à leur concentration dans le sol ou les sédiments. Cette adsorption peut favoriser la biodégradation ultérieure des polluants par les souches microbiennes présentes dans le milieu. Cependant, il est important de prendre en compte les conditions environnementales et la disponibilité des microorganismes pour assurer une dégradation efficace des polluants.

Références Bibliographiques

1. Morel, J., *Les ressources en eau sur Terre: origine, utilisation et perspectives dans le contexte du changement climatique—un tour d'horizon de la littérature*. 2007.
2. Azizullah, A., et al., *Water pollution in Pakistan and its impact on public health—a review*. Environment international, 2011. **37**(2): p. 479-497.
3. Hasan, M.K., A. Shahriar, and K.U. Jim, *Water pollution in Bangladesh and its impact on public health*. Heliyon, 2019. **5**(8): p. e02145.
4. Rawat, P., M. Bhandari, and N. Kumari, *Review on comparative study for removal of organic pollutants using different forms of graphene oxide*. International Journal of Technical Research & Science, 2021: p. 149-155.
5. Yagub, M.T., et al., *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*. Advances in colloid and interface science, 2014. **209**: p. 172-184.
6. Hamza, M.O. and S.H. Kareem, *Adsorption of direct yellow 4 dye on the silica prepared from locally available sodium silicate*. Eng. & Tech. Journal, 2012. **30**(15): p. 2609-2625.
7. Asmaa Bennani Karim, B.M., Mohsine Hachkar, Mina Bakasse and A. Yaacoubi, *Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi*
Removal of basic dye "Methylene Blue" in aqueous solution by Safi clay. Revue des sciences de l'eau, 2010. **23**.
8. Bakiri, Z., *Traitement des eaux usées par des procédés biologiques classiques: expérimentation et modélisation*. 2018.
9. Rafiq, A., et al., *Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021. **97**: p. 111-128.
10. Sarker, B., et al., *Surface and ground water pollution: causes and effects of urbanization and industrialization in South Asia*. Scientific Review, 2021. **7**(3): p. 32-41.
11. Chaudhry, F.N. and M. Malik, *Factors affecting water pollution: a review*. J. Ecosyst. Ecography, 2017. **7**(1): p. 225-231.
12. Olivier, A., *Chimie et pollutions des eaux souterraines*. 2015: Lavoisier.
13. Appannagari, R.R., *Environmental pollution causes and consequences: a study*. North Asian International Research Journal of Social Science and Humanities, 2017. **3**(8): p. 151-161.
14. Heath, A.G., *Water pollution and fish physiology*. 1995: CRC press.
15. Chaouch, N., *Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées*. 2014, UB1.
16. Henri, D., *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*. 2010, Toulouse, INPT.
17. Meniai, A. and N.K.A. Derbal, *Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels*. 2017.
18. Mansour, H.B., et al, *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau 2011: p. 209-238.
19. Venkatachalam, M., et al., *Partial characterization of the pigments produced by the marine-derived fungus Talaromyces albobiverticillius 30548. Towards a new fungal red colorant for the food industry*. Journal of Food Composition and Analysis, 2018. **67**: p. 38-47.
20. Fatiha, B. and K. Hussein, *EFFET DU PONTAGE ET DOPAGE SUR LA DEGRADATION DE CERTAINS COLORANTS SYNTHETIQUES*. chez Le 3ème Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables, Ghardaïa–Algérie. **13**.
21. Christie, M., *Colour Chemistry: A Brief Historical Perspective*. 2007, RSC.
22. Ben Mansour, H. and L. Latrach Tlemcani, *Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires?* Phytothérapie, 2009. **7**(4): p. 202-210.

23. Bouhelassa, M., *Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif*. 2017.
24. Belouettar, A.-H., *Etude comparative des procédés d'élimination des colorants textiles*. 2017.
25. Naidja, L. and A. Malouki, *Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*. 2017.
26. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. 2008, Université de Marne la Vallée.
27. Reffas, A., E.M. Bencheikh, and L. Duclaux, *Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café*. 2017.
28. Errais, E., *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. 2011, Strasbourg.
29. Laid, N. and R. Zouaghi, *Dégradation photocatalytique du mordant bleu 13 en milieu hétérogène*. 2017.
30. Bentahar, Y., *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*. 2016, COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019); Université Abdelmalek Essaâdi
31. Sandberg, R.G., et al., *Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange*. The Journal of Physical Chemistry, 1972. **76**(26): p. 4023-4025.
32. Mazet, M., et al., *Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois*. Revue des sciences de l'eau, 1990. **3**(2): p. 129-149.
33. Robens, E., *Some intriguing items in the history of adsorption*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994, Elsevier. p. 109-118.
34. Ingrachen-Brahmi, D., H. Belkacemi, and A. Mahtout, *Adsorption of Methylene Blue on silica gel derived from Algerian siliceous by-product of kaolin*. J Mater Environ Sci, 2020. **11**: p. 1044-1057.
35. Krou, N.J., *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*. 2010.
36. Boualla, N. and A. Benziane, *Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran*. Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie, 2011. **7**(2).
37. Guedidi, H., *Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques*. 2015, Université Grenoble Alpes; Université de Tunis El Manar.
38. Bansal, R.C. and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. 2005: CRC press.
39. Masmoudi, T., *Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application à deux effluents résiduels*. 2018, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA.
40. Lesage, N., *Etude d'un procédé hybride Adsorption/Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels*. 2005, PhD Thesis.
41. Zeghache, H. and S. Hafsi, *Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux charbon actif*. 2020.
42. Al Mardini, F., *Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles*. Université de Poitiers (France), 2008.
43. Giles, C.H., A.P. D'Silva, and I.A. Easton, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation*. Journal of colloid and interface science, 1974. **47**(3): p. 766-778.
44. Limousin, G., et al., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied geochemistry, 2007. **22**(2): p. 249-275.

45. Tóth, J., *Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations*. Journal of colloid and interface science, 1994. **163**(2): p. 299-302.
46. Smith, J.A., P.R. Jaffe, and C.T. Chiou, *Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water*. Environmental Science & Technology, 1990. **24**(8): p. 1167-1172.
47. Temmar, A., *Synthèse d'un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. Applications à l'élimination des métaux lourds (Cr⁶⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺)*. 2016, Université M'Hamed Bougara: Faculté des sciences de l'ingénieur.
48. Wang, J. and X. Guo, *Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method*. Chemosphere, 2020. **258**: p. 127279.
49. Li, J.-M., et al., *Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan*. Bioresource technology, 2009. **100**(3): p. 1168-1173.
50. Crini, G., A.J. Montiel, and P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. 2007: Presses Univ. Franche-Comté.
51. Kifiani, K.M., et al., *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, 2018. **12**(1): p. 558-575.
52. Valix, M., W. Cheung, and G. McKay, *Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption*. Chemosphere, 2004. **56**(5): p. 493-501.
53. Al-Ghouti, M.A. and D.A. Da'ana, *Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review*. Journal of hazardous materials, 2020. **393**: p. 122383.
54. Hamdaoui, O. and E. Naffrechoux, *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters*. Journal of hazardous materials, 2007. **147**(1-2): p. 381-394.
55. Benamraoui, F., *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. 2018.
56. HARRAT, M., *Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt*. 2007, Université de Ouargla-Kasdi Merbah.
57. Boudchicha, M.R., *Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite*. 2010, UB1.
58. Cuisinier, O., *Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés*. 2002, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL.
59. Cojean, R., et al., *Projet Aléa et risque sécheresse. Analyse du comportement des sols argileux lors de cycles climatiques extrêmes. Application au risque sécheresse: aide au diagnostic et recommandations. Synthèse de la recherche*. 2009, Géosciences.
60. Bergaya, F., M. Jaber, and J.F. Lambert, *Clays and clay minerals. Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*, 2011: p. 1-44.
61. Ghemit, R., *Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées: études d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires*. 2018.
62. Dextreit, R. and P. Labbé, *L'argile qui guérit*. 2019: Terran.
63. Célini, N., *Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère*. 2004, Thèse de doctorat Ph. D soutenu en à l'Université du Maine Faculté des
64. Benguella, B., *Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution*. 2009, Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen.
65. Valencia, F., *Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène*. 2008, Université Laval.

66. Senthil Kumar, P., et al., *Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design*. Colloid Journal, 2011. **73**: p. 651-661.
67. Mohan, S.V., S.K. Mohan, and J. Karthikeyan, *Adsorption mechanism of acid-azo dye from aqueous solution on to coal/coal based sorbents and activated carbon: a mechanist study*. Analytical techniques in monitoring the Environment, 2000. **97**: p. 97-103.
68. Dali-Youcef, Z., H. Bouabdasselem, and N. Bettahar, *Élimination des composés organiques par des argiles locales*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(10): p. 1295-1300.
69. Hazourli, S., et al., *Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes*. Revue des énergies renouvelables, ICRESO, 2007. **7**: p. 187-192.
70. Sekirifa, M. and M. Hadj-Mahammed, *Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial*. Sciences & Technologie. B, Sciences de l'ingénieur, 2005: p. 55-59.
71. Manocha, S.M., *Porous carbons*. Sadhana, 2003. **28**: p. 335-348.
72. Creanga-Manole, C., *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*. 2007.
73. Ettlili, N., *Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion*. 2008, Institut National Polytechnique de Lorraine.
74. Terencio, T., *Etude de l'adsorption des COVs dans les MOFs par une approche complémentaire théorie-expérience*. 2013, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie.
75. Rodriguez-Reinoso, F. and M. Molina-Sabio, *Textural and chemical characterization of microporous carbons*. Advances in colloid and interface science, 1998. **76**: p. 271-294.
76. Bhatnagar, A., et al., *An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications*. Chemical Engineering Journal, 2013. **219**: p. 499-511.
77. Soltani, N., *Optimisation de l'adsorption et de la biosorption du phénol sur charbon actif en batch*. 2010.
78. Rocher, V.G., *Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique*. 2008, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
79. Bubanale, S. and M. Shivashankar, *History, method of production, structure and applications of activated carbon*. Int. J. Eng. Res, 2017. **6**(06): p. 495-498.
80. Shah, K., *Biodegradation of azo dye compounds*. Int Res J Biochem Biotechnol, 2014. **1**(2): p. 5-13.
81. Perchet, G., *Étude de bioremédiation de sédiments contaminés par des composés organiques nitrés persistants*. 2008.
82. OUAZZANI, J., *La biodégradation des polluants organiques. Métabolisme, estimation des risques, dépollution et biodétection*. L'Actualité chimique (Paris. 1973), 2002(8-9): p. 52-57.
83. BOUDERHEM, A., *UTILISATION DES SOUCHES BACTERIENNES TELLURIQUES AUTOCHTONES DANS LA BIODÉTECTION ET LA BIOREMEDIATION DES SOLS POLLUES PAR LES HYDROCARBURES*. 2011.
84. Hadj-Sadok, Z., *Modélisation et estimation dans les bioréacteurs; prise en compte des incertitudes: application au traitement de l'eau*. 1999, Nice.
85. Guerrée, H. and C. Gomella, *Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales*. 1978: Ed. Eyrolles.
86. Tassin, B. and D.R. Thevenot, *Rejets urbains par temps de pluie: pollution et nuisances: actes des troisièmes journées du diplôme d'études approfondies-Sciences et techniques de l'environnement-organisées les 14 et 15 mai 1992 à Paris*. 1993: Presses de l'Ecole nationale des ponts et chaussées.
87. Dauphin, S., *Connaissance et contrôle du fonctionnement des stations d'épuration, intérêt et limites des moyens métrologiques actuels. Application à la gestion hydraulique d'un decanteur secondaire*. 1998, Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008).

88. Ouali, M.S., *Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux*. Place centrale de Ben-Aknoun Alger, 2001: p. 05-2001.
89. Fayeulle, A. *Étude des mécanismes intervenant dans la biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques par les champignons saprotrophes telluriques en vue d'applications en bioremédiation fongique de sols pollués*. 2013. Université du Littoral Côte d'Opale.
90. Mansour, H.B., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau, 2011. **24**(3): p. 209-238.
91. Hamza, N.E.H., H. Aloui, and O. Benslama, *L'activité antimicrobienne des champignons d'origine tellurique*. 2021.
92. Marchal, É., *Sur une espèce nouvelle du genre "Aspergillus" MICHEL "Aspergillus terricola"*. Revue Mycologique, 1893. **15**(59).
93. Tabuc, C., C. Stroia, and A. Neacșu, *Incidence of Aspergillus strains and of aflatoxin B1 in cereals in South-Western Romania*. Research Journal of Agricultural Science, 2010. **42**(2): p. 322-327.
94. Castegnaro, M. and A. Pfohl-Leszkwicz, *Les mycotoxines: Contaminations omniprésentes dans l'alimentation animales et humaines*. La sécurité alimentaire du consommateur, Lavoisier, Tec & doc., Moll & Moll (Eds.), Paris, 2002.
95. Tabuc, C., *Flore fongique de différents substrats et conditions optimales de production des mycotoxines*. 2007.
96. Baker, S.E., *Aspergillus niger genomics: past, present and into the future*. Medical mycology, 2006. **44**(Supplement_1): p. S17-S21.
97. Kusters-van Someren, M.A., et al., *Structure of the Aspergillus niger pel A gene and its expression in Aspergillus niger and Aspergillus nidulans*. Current genetics, 1991. **20**(4): p. 293-299.
98. Chabasse, D., C. Guiguen, and N. Contet-Audonneau, *Mycologie médicale*. 1999: Elsevier Masson.
99. Midgley, G., R.J. Hay, and Y.M. Clayton, *Atlas de poche de mycologie*. 1998: Flammarion médecine-sciences.
100. Shi, Y., et al., *Recent advances in the biodegradation of azo dyes*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2021. **37**: p. 1-18.
101. Garg, S.K. and M. Tripathi, *Microbial strategies for discoloration and detoxification of azo dyes from textile effluents*. Research Journal of Microbiology, 2017. **12**(1): p. 1-19.
102. Bouziane, M. and A. Derradji, *Biodégradation du méthanol en réacteur Batch et étude de l'influence des paramètres physico-chimique sur la cinétique*. 2017.
103. Charbonnier, C., et al., *Study of mobilizable agricultural and first fermentation biomass in the PACA region. Methodology and synthesis*. 2009.
104. Mirza, U.K., N. Ahmad, and T. Majeed, *An overview of biomass energy utilization in Pakistan*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(7): p. 1988-1996.
105. Schmid, F.X., *Biological macromolecules: UV-visible spectrophotometry*. e LS, 2001.
106. Perkampus, H.-H., *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. 2013: Springer Science & Business Media.
107. Benkartoussa, M. and S. Arris, *Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant*. 2021, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés
108. Khennaoui, B., et al., *Heterogeneous photo-Fenton process for degradation of azo dye: methyl orange using a local cheap material as a photocatalyst under solar light irradiation*. Optik, 2017. **137**: p. 6-16.
109. Khennaoui, B., et al., *Chemical and physical characterization of a natural clay and its use as photocatalyst for the degradation of the methabenzthiazuron herbicide in water*. Optik, 2020. **219**: p. 165024.

110. Aboua, K.N., et al., *Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation*. Afrique science, 2018. **14**(6): p. 322-331.

Résumé

L'objectif de cette recherche est de comparer l'efficacité de l'élimination du méthyl orange, un polluant organique, par adsorption chimique et par biodégradation biologique. Pour cela, plusieurs matériaux adsorbants seront utilisés, tels que l'argile, le charbon actif et le champignon *Aspergillus Niger* pour la biodégradation.

Dans la première partie de la recherche, les propriétés physiques et chimiques des adsorbants ont été étudiées à l'aide de plusieurs techniques : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et fluorescence X.

La cinétique d'adsorption du polluant organique sur les surfaces des adsorbants montre que l'équilibre est atteint en 15 minutes, la vitesse d'adsorption après 7 minutes est rapide puis ralentit jusqu'à atteindre l'équilibre après 15 minutes. Cela indique que le processus d'adsorption est relativement rapide et efficace.

L'étude de l'élimination du polluant organique a été réalisée en utilisant différents paramètres tels que la masse de l'adsorbant, la concentration du polluant et le pH. Les résultats ont montré que l'ajustement du pH à une valeur basse améliore significativement l'efficacité de l'adsorption, avec une élimination d'environ 99%. Les conditions optimales pour l'élimination des polluants sont un pH de 3, une concentration d'adsorbant de 1 g/L et une concentration de polluant organique de 10^{-6} mol/L.

La technique de biodégradation utilisée consiste à mesurer la diminution de la concentration du polluant dans un milieu contenant les champignons. Cette méthode permet de quantifier l'efficacité de la biodégradation et de déterminer la capacité d'élimination du polluant par l'espèce *Aspergillus Niger*.

Les résultats obtenus ont révélé que la capacité de l'espèce *Aspergillus Niger* à éliminer le polluant organique était en moyenne, où 41% du polluant a été démolé et cela a pris 27 jours.

Mots clés : adsorption, biodégradation, méthyl orange, Argile, Charbon actif, *Aspergillus Niger*.

Summary

The objective of this research is to compare the efficiency of the elimination of methyl orange, an organic pollutant, by chemical adsorption and by biological biodegradation. For this, several adsorbent materials will be used, such as clay, activated carbon and the fungus *Aspergillus Niger* for biodegradation.

In the first part of the research, the physical and chemical properties of adsorbents were studied using several techniques: X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray fluorescence.

The adsorption kinetics of the organic pollutant on the surfaces of the adsorbents show that equilibrium is reached in 15 minutes, the adsorption rate after 7 minutes is rapid then slows down until equilibrium is reached after 15 minutes. This indicates that the adsorption process is relatively fast and efficient.

The study of the elimination of the organic pollutant was carried out using different parameters such as the mass of the adsorbent, the concentration of the pollutant and the pH. The results showed that adjusting the pH to a low value significantly improves the efficiency of adsorption, with an elimination of about 99%. The optimum conditions for the elimination of pollutants are a pH of 3, an adsorbent concentration of 1 g/L and an organic pollutant concentration of 10^{-6} mol/L.

The biodegradation technique used consists of measuring the decrease in the concentration of the pollutant in an environment containing the fungi. This method makes it possible to quantify the efficiency of biodegradation and to determine the capacity for the elimination of the pollutant by the species *Aspergillus Niger*.

The results obtained revealed that the ability of *Aspergillus Niger* species to remove the organic pollutant was on average, where 41% of the pollutant was demolished and it took 27 days.

Keywords: adsorption, biodegradation, methyl orange, clay, activated carbon, *Aspergillus Niger*

ملخص

الهدف من هذا البحث هو مقارنة كفاءة التخلص من برتقال الميثيل، وهو ملوث عضوي، عن طريق الامتزاز الكيميائي وعن طريق التحلل البيولوجي. لهذا الغرض، سيتم استخدام العديد من المواد الممتازة، مثل صلصال والكربون المنشط وفطر *Aspergillus Niger* للتحلل البيولوجي.

في الجزء الأول من البحث تمت دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الماصة باستخدام عدة تقنيات: حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني والمسح الضوئي للأشعة السينية.

تظهر حركية الامتزاز للملوثات العضوية على أسطح الممتزات أنه يتم الوصول إلى التوازن في 15 دقيقة، ومعدل الامتزاز بعد 7 دقائق يكون سريعاً ثم يتباطأ حتى يتم الوصول إلى التوازن بعد 15 دقيقة. يشير هذا إلى أن عملية الامتزاز سريعة وفعالة نسبياً.

أجريت دراسة التخلص من الملوثات العضوية باستخدام عوامل مختلفة مثل كتلة المادة الماصة وتركيز الملوث ودرجة الحموضة. أظهرت النتائج أن ضبط الأس الهيدروجيني إلى قيمة منخفضة يحسن بشكل كبير من كفاءة الامتزاز، مع التخلص من حوالي 99%. الظروف المثلى للتخلص من الملوثات هي الرقم الهيدروجيني 3 وتركيز مادة الامتصاص 1 جم / لتر وتركيز الملوثات العضوية 10^{-6} مول / لتر.

تتكون تقنية التحلل البيولوجي المستخدمة من قياس انخفاض تركيز الملوث في بيئة تحتوي على الفطريات. هذه الطريقة تجعل من الممكن قياس كفاءة التحلل البيولوجي وتحديد القدرة على القضاء على الملوث من قبل الأنواع *Aspergillus Niger*.

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن قدرة أنواع *Aspergillus Niger* على إزالة الملوثات العضوية كانت في المتوسط ، حيث تم هدم 41% من الملوثات واستغرق الأمر 27 يوماً.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، التحلل البيولوجي، برتقال الميثيل، صلصال، الكربون المنشط، *Aspergillus Niger*.