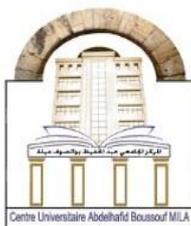


N° Ref :.....



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

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 triphénylméthanes</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 les 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].

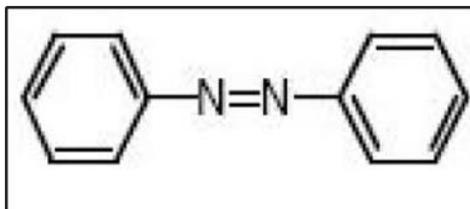


Figure I-1 : Structure de colorant azoïque

- **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].

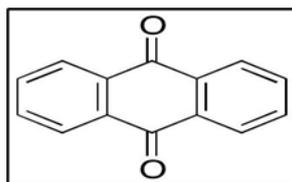


Figure I-2 : Structure des colorants anthraquinoniques

- **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].

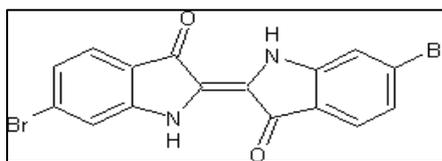


Figure I-3 : Structure des colorants indigoïdes

- **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].

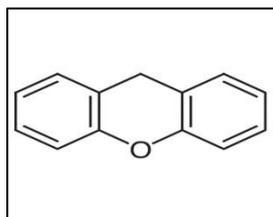


Figure I-4 : Structure des colorants xanthènes

- **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].

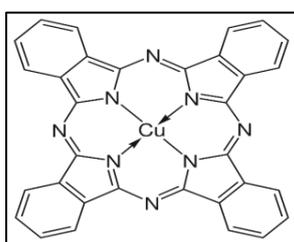


Figure I-5 : Structure des colorants phthalocyanines

- **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].

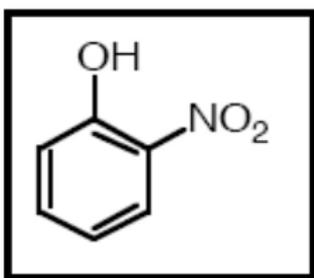


Figure I-6 : Structure des colorants nitro

- **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].

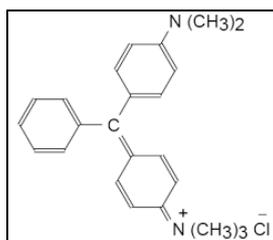


Figure I-7 : Structure des colorants triphénylméthanés

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].

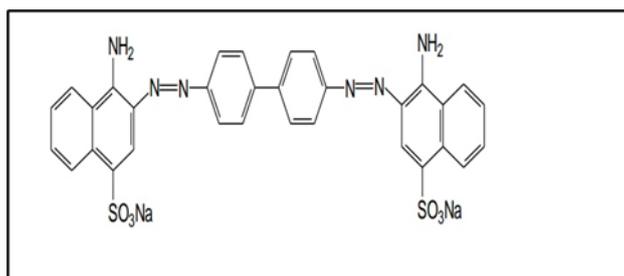


Figure I-8 : Structure de rouge congo

- **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].

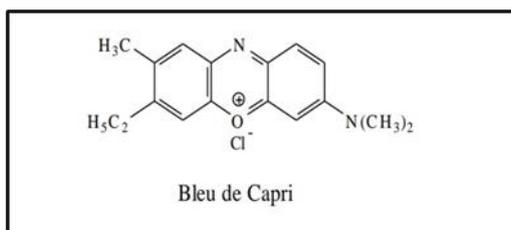


Figure I-9 : Structure de bleu de capri

- **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].

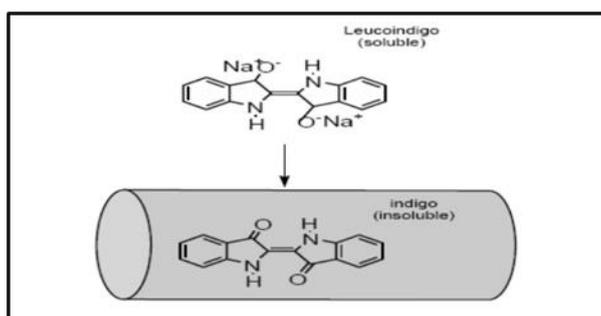


Figure I-10 : Structure de colorant de cuve

- **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].

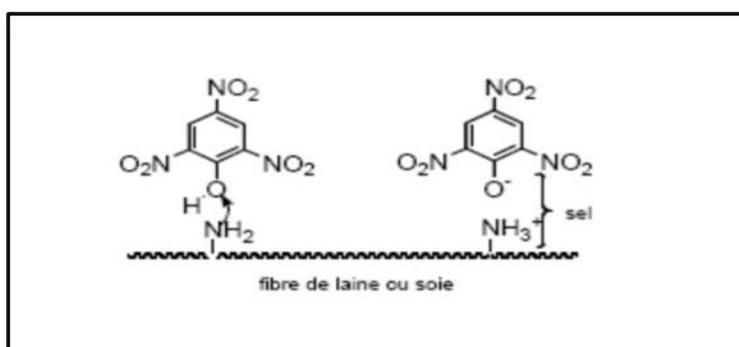


Figure I-11 : Structure des colorants directs

- **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].

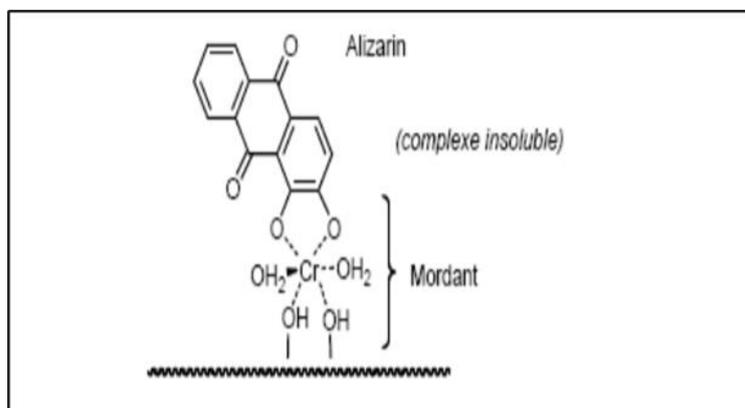


Figure I-12 : Structure des colorants mordant

- **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].

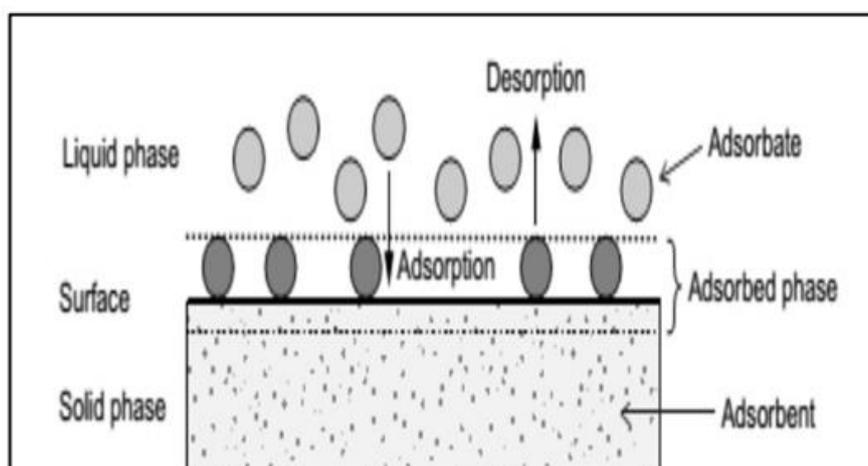


Figure I-14 : Les termes de base sur l'adsorption

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].

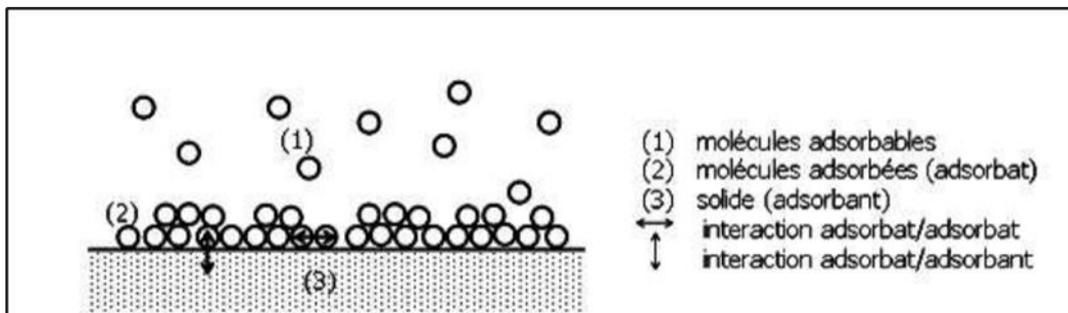


Figure I-15 : Schéma de l'adsorption physique [35]

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].

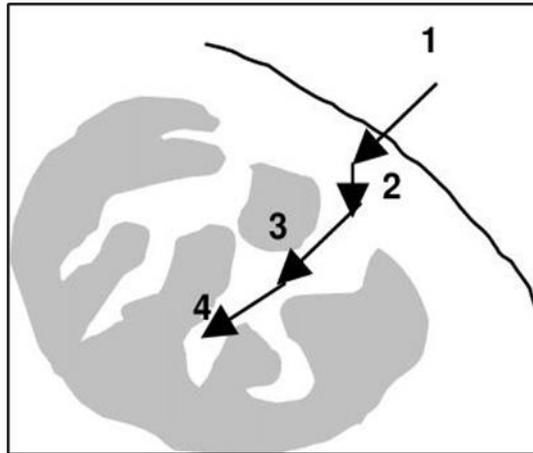


Figure I-16 : Différentes étapes de la cinétique d'adsorption

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 Corrèle 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 absorbant . 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 isotherme selon Giles

Plusieurs auteurs, dont Giles et al. (1974), définissent des isothermes d'absorption 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»

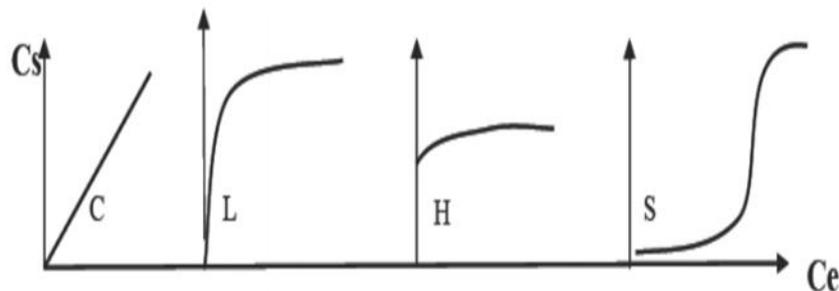


Figure I-17 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [43]

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).

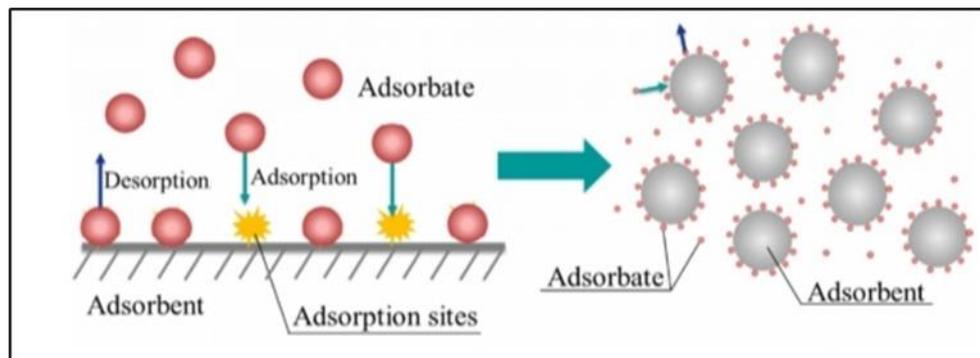


Figure I-18 : Représentation d'un phénomène adsorption et désorption

* 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].

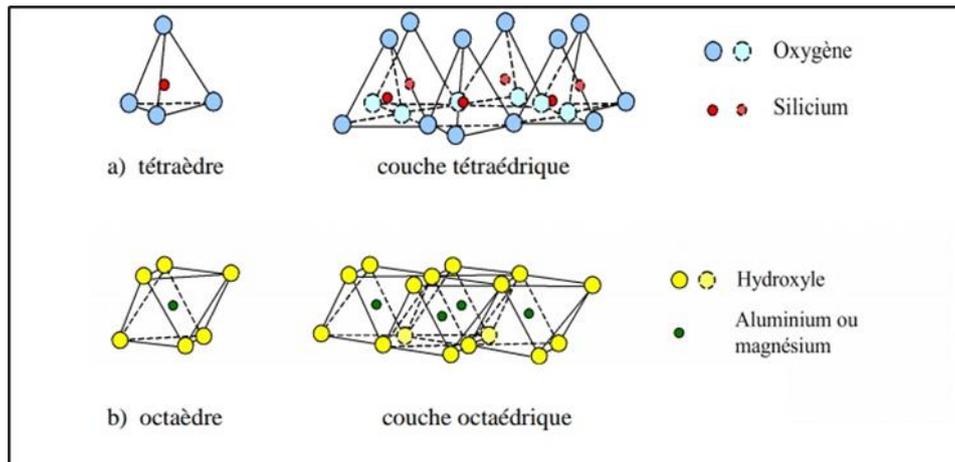


Figure I-19 : Couches tétraédriques et octaédriques [58]

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].

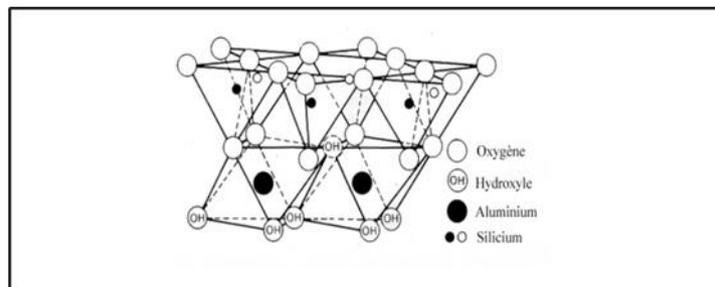


Figure I-20 : La couche tétraédrique se combine avec la couche octaédrique [59]

- **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].

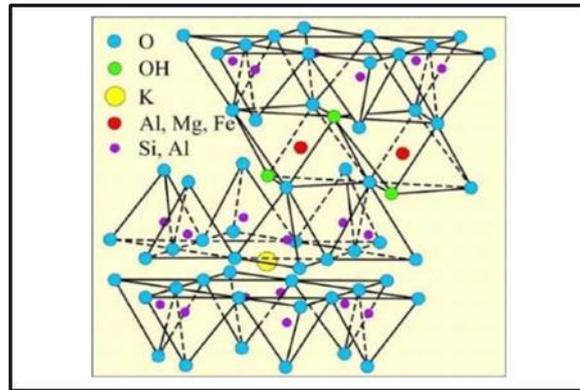


Figure I-21 : Représentation schématique d'un feuillet d'argile T-O-T[61]

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 μm , 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].

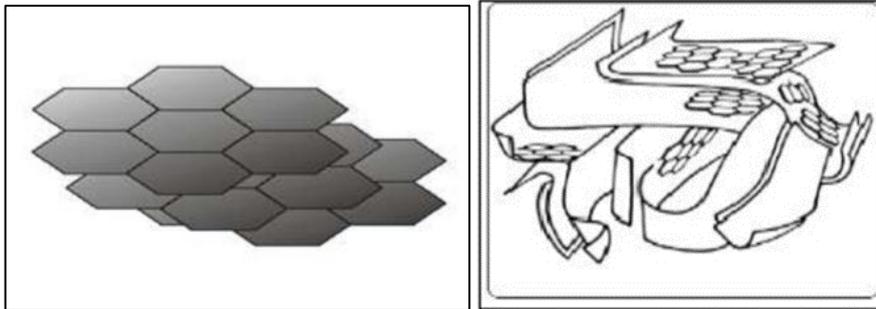


Figure I-25 : *Structure de charbon actif [75]*

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.

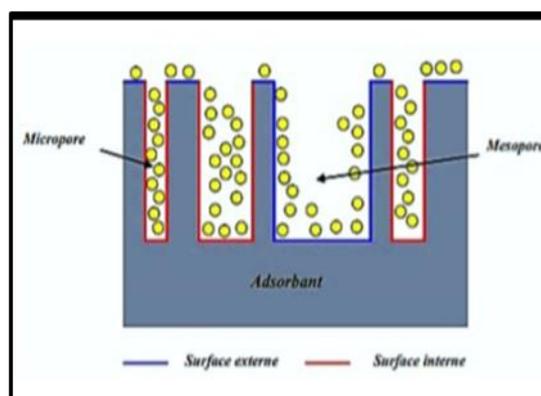


Figure I-26 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif[41]

➤ **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].

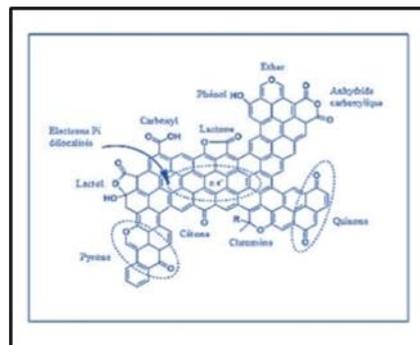


Figure I-27 : Fonctionnalités de surface d'un carbone activé

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 maladies [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].

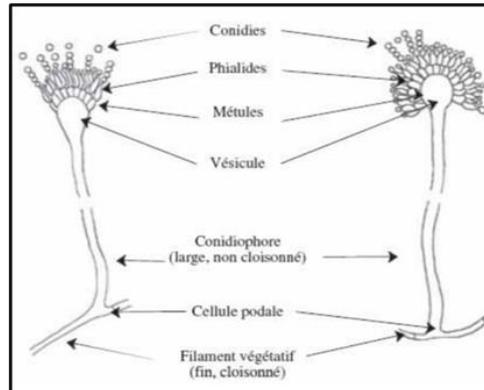


Figure I-28 : Schéma du champignon genre "Aspergillus" [95]

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].

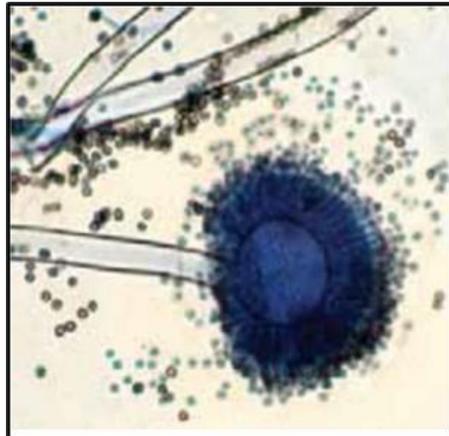


Figure I-29 : Aspect microscopique d'Aspergillus niger [95]

➤ **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]

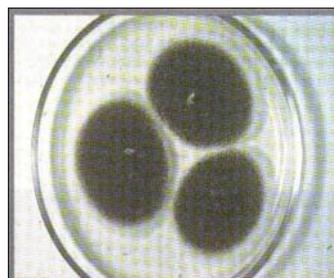


Figure I-31 : Aspect macroscopique d'*Aspergillus niger* [99]

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].

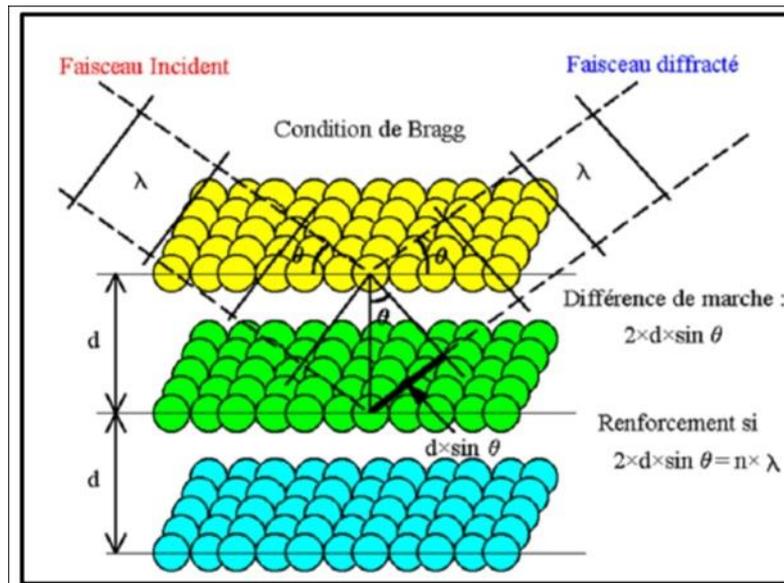


Figure II-1 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg

II.1.2 Microscope 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.

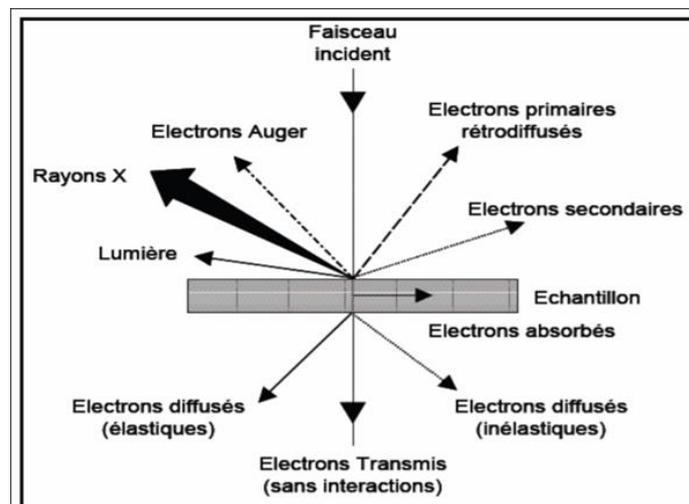


Figure II-2 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière

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 :

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

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].

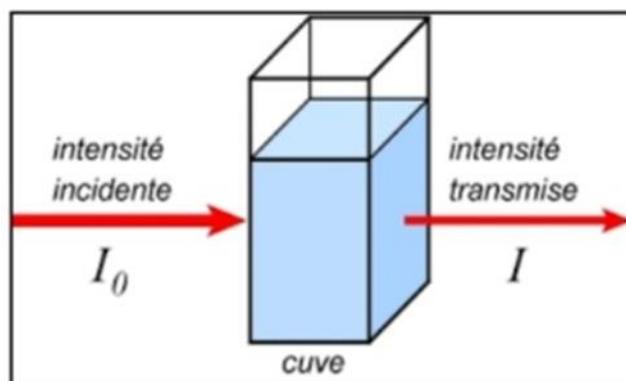


Figure II-3 : La loi de Beer Lambert [107]

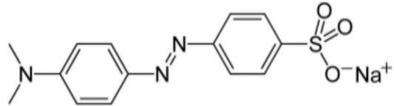
II.2 Produits chimiques utilisés et polluants étudiés

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

