

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté : Mathématique, Informatique et Sciences de la matière
Département : Sciences de la matière
Laboratoire de domiciliation : Laboratoire de chimie appliquée

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE

Domaine : Chimie

Filière : Chimie physique et analytique

Spécialité : Chimie appliquée

Présentée par

Amourache-Benazzouz Mounia

Intitulée

Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens L*: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études.

Soutenue le : 21/02/2019

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme Z. Maoui	Professeur	Univ. du 8 Mai 1945- Guelma	Présidente
Mme H. Amira	Professeur	Univ. du 8 Mai 1945- Guelma	Encadreur
Mr H. Ali-Khodja	Professeur	Univ. de Mentouri- Constantine 1	Examineur
Mr M. Benahmed	Professeur	Univ. de Larbi Tébessi - Tebessa	Examineur

Remerciements

Le présent travail a été élaboré au sein du Laboratoire des Chimie Appliquée (LCA) de l'Université 8 Mai 1945 Guelma.

Je voudrais en premier lieu adresser mes remerciements à Monsieur R. Merdes, professeur à l'Université de Guelma et directeur du laboratoire LCA pour son accueil dans son laboratoire.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame H. Amira-Guebailia, Professeur à l'Université de Guelma qui m'a constamment guidé et orienté, ainsi que l'intérêt constant qu'elle a apporté à mon travail, qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude pour son aide précieuse et sa disponibilité, qu'elle trouve ici mes sincères remerciements.

Je voudrais en second lieu adresser ma profonde reconnaissance à Monsieur H. Ali-Khodja, professeur à l'Université de Constantine et directeur du laboratoire de Pollution et Traitements des Eaux pour son accueil au sein de son laboratoire cela d'une part et d'autre part l'honneur d'accepter de faire partie des membres du jury de cette thèse.

Je remercie également le Professeur J.M. Merillon, directeur du Groupe d'Études des Substances Végétales à Activité Biologique, de l'université Victor Segalen Bordeaux. Ainsi que Monsieur A. Decendit, pour leur accueil et encadrement pour la partie HPLC.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur M. Benahmed professeur à l'Université de Tebessa pour avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse.

Je remercie Madame Z. Maoui, Professeur à l'Université de Guelma pour avoir bien voulu présider le jury de mon travail.

Je dédie ce travail

*A mes chers parents qui ont toujours été là pour moi par leurs
encouragement et leurs amour.*

A mon cher mari qui m'a toujours soutenu et encouragé

A la prunelle de mes yeux Selma et Sidali

A mes chères sœurs Inès et Wissem

A ma belle mère et mes sœurs de cœur, Yasmine et Meriem

*A Toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé et dont je n'ai
pas cité le nom.*

Amourache-Benazzouz Mounia

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : POLLUTION DE L'EAU

I.1- Introduction..... 6

I.2- Cycle de l'eau..... 6

I.3 Notions de pollution de l'eau 7

I.4- Conclusion..... 9

CHAPITRE II : LES COLORANTS

II.1- Introduction..... 10

II.2- Définition du colorant..... 10

II.3 - Classification des colorants 11

II.3.1- Classification technologique 12

II.3.2- Classification chimique.....	13
II.4- Différents types de colorants.....	14
II.4.1- Colorants utilisés dans les textiles.....	15
II.4.2- Colorants utilisés dans l'alimentation.....	17
II.5- toxicité des colorants.....	18
II.5.1- toxicité par les rejets industriels.....	18
II.5.2- toxicité par les colorants alimentaires.....	20
II.6- Impact sur l'environnement.....	20
II.7- Méthodes d'élimination des colorants.....	21
II.7.1- Procédés biologiques.....	21
II.7.2- Méthodes de séparation : Echange d'ions.....	21
II.8- Conclusion.....	23
 CHAPITRE III : PHENOMENES D'ADSORPTIONS ET ADSORBANTS	
III.1- Introduction.....	24
III. 2- Préparation et propriétés des charbons actifs.....	25
III. 2.1. Préparation des charbons actifs.....	25
III.2.2- propriétés physiques des charbons actifs.....	28
III.3- Caractérisation texturale des charbons actifs.....	30

III.3.1- Caractérisation par microscopie électronique.....	30
III.3.2- Caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de méthylène.....	30
III.3.3- Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N ₂ à 77 K).....	31
III.4- Adsorption en phase liquide.....	32
III.5- Cinétique (Modèle) d'adsorption en phase liquide	34
III.5.1- Modèles basés sur l'énergie des liaisons.....	35
III.6 - Différents types d'isothermes d'adsorption..... ..	37
III.6.1- Capacité d'adsorption.....	37
III.6.2- Le concept des isothermes d'adsorptions.....	37
III.7- Application des charbons actifs dans l'environnement et les industries (dans la partie CA).....	41
III.8 - Les biosorbants.....	42
III.8.1- Classification des biosorbants.....	42
III.8.2- Biosorbants d'origine aquatique.....	42
III.8.3 - Biosorbants d'origine agro-industrielle.....	42
III.8.4- Spécification de l'adsorbant <i>Elytrigia repens</i>	43
III.9- Facteurs influant l'adsorption.....	44
III.9.1- La température.....	44
III.9.2 - La nature de l'adsorbant.....	44

III.9.3- La nature de l'adsorbat.....	44
III.9.4- Surface spécifique.....	45
III.10- Conclusion.....	45

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I : Matériels et méthodes

I.1- Introduction.....	46
I.2- Substrats étudiés.....	46
I.3- Réactifs utilisés.....	47
I.4 Spécification de l'adsorbant.....	47
I.5- Méthodologie expérimentale.....	48
I.5.1- Préparation des solutions.....	48
I.5.2- Démarche expérimentale.....	49
I.6- Mode d'analyse.....	49
I.6.1- Effet du temps de contact.....	49
I.6.2- Effet du pH et de la température.....	49
I.6.3- Effet de la concentration initiale	50
I.6.4- Effet de la masse de l'adsorbant (rapport S/L).....	50
I.7- Etude cinétique	50

I.8- Matériels utilisés.....	51
I.8.1- Examen morphologique de <i>claviceps purpurea</i>	51
I.8.2- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	51
I.8.3- Analyse par UPLC.....	51
I.9- Détection du phénol avec la méthode spectrophotométrique du 4-amino- antipyrine (Indice phénol).....	53
I.9.1- Principe.....	53
I.9.2- Prélèvement.....	53
I.9.3- Réactifs.....	53
I.9.4- Distillation préalable.....	54
I.9.5- Établissement de la courbe d'étalonnage	54
I.9.6 - Mode opératoire.....	55
I.10- Détermination du Nitrite dans l'eau de l'oued.....	55

**CHAPITRE II : ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR
ADSORPTION SUR LE *CLAVICEPS PURPUREA***

II.1- Introduction.....	56
II.2- Etude paramétrique de l'adsorption.....	56
II.2.1- Etude du temps de contact.....	56
II.2.2- Influence du pH.....	58

II.2-3- Influence de la température.....	59
II.2.4- Influence de la concentration initiale.....	60
II.2.5- Influence du rapport S/L.....	61
II.3- Etude des adsorptions isothermes.....	62
II.4. Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène.....	65
II.4.1-Cinétique du pseudo-premier ordre.....	65
II.4.2- cinétique du pseudo-second ordre	66
II.4.3- Équation d'Elovich.....	67
II.5-Processus de diffusion.....	68
II.5.1- Processus de diffusion externe.....	69
II.5.2- Processus de diffusion intra-particulaire.....	70
II.6- Paramètres thermodynamiques.....	71
II.7- La surface spécifique.....	73
II.8- Comparaison de l'efficacité du champignon CP avec du charbon actif Merck et d'autres adsorbants à faible cout.....	73
II.9- Conclusions.....	75

CHAPITRE III : DETECTION ET ELIMINATION DU PHENOL DANS LES EAUX DE RIVIERES PAR LE *CLAVICEPS PURPUREA*

III.1- Introduction.....	76
--------------------------	----

III.2 - Détection du phénol dans l'eau de rivière et son élimination par <i>Claviceps purpurea</i>	76
III.2.1- Détection du phénol avec la méthode spectrophotométrique 4-amino-antipyrine (Indice phenol).....	76
III.2.2- Analyses HPLC de l'adsorbat.....	78
III.2.3- Effet du temps de contact	81
III.2.4- Effet de la concentration initiale de l'adsorbant.....	82
III.2.5- Isothermes d'adsorptions.....	83
III.3- Conclusion.....	85

**CHAPITRE IV : ADSORPTION DE L'ACIDE PICRIQUE PAR LE
*CLAVICEPS PURPUREA***

IV.1- Introduction.....	86
IV.2- Effet du temps de contact.....	86
IV.3- Effet de la concentration initiale en acide picrique	87
IV.4- Variation de la masse de l'adsorbant ajouté.....	88
IV.5- Conclusion.....	89

**CHAPITRE V ; Etude morphologique du *Claviceps Purpurea* et son utilisation
dans le traitement des eaux usées sur site**

V.1- Etude morphologique du <i>Claviceps Purpurea</i>	90
V.1.1- Etude morphologique par SEM.....	90

V.1.2- Etude morphologique par EDS.....	91
V.2- Utilisation de <i>Claviceps purpurea</i> pour le traitement des eaux usées sur site...	91
V.2.1- Etude de l'adsorption d'une eau en provenance de Oued Rhumel.....	92
V.2.2- Etude de l'adsorption d'une eau usée ménagère.....	92
V.3- Conclusion.....	93
Conclusion générales.....	94
Références bibliographiques.....	98

Liste des Figures

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>Figure I.1</i> - Cycle de l'eau.....	6
<i>Figure II.1</i> : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	15
<i>Figure II.2</i> : Acide orange 7.....	16
<i>Figure II.3</i> : Orange direct 61.....	16
<i>Figure II.4</i> : Bleu de méthylène.....	17
<i>Figure II.5</i> : Noir Eriochrome T.....	17
<i>Figure II.6</i> : vert acide brillant (E.142).....	18
<i>Figure II.7</i> : bleu de patente (E.131).....	18
<i>Figure III.1</i> : représentation du processus le plus courant pour la production d'un charbon actif, d'après Bansal et al.....	26
<i>Figure III.2</i> - représentation de la structure des pores d'un charbon actif, d'après Rodriguez Reinoso et Linares-Solano.....	28
<i>Figure III.3</i> : structure des charbons actifs, D'après Bansal et al.....	29
<i>Figure III.4</i> : classification des isothermes de physisorption (Patrick, 1995).....	32
<i>Figure III.5</i> : allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.....	41

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

<i>Figure I.1</i> : Exemples d'alcaloïdes de l'ergot.....	48
<i>Figure I.2</i> - représentation graphique du protocole utilisé.....	50
<i>Figure I.3</i> ; Schéma de principe d'une HPLC couplée à un DAD.....	52
<i>Figure II.1</i> : Variation de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps de contact.....	57
<i>Figure II.2</i> : Variation de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction du pH....	59
<i>Figure III.3</i> : Variation de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la température.....	60
<i>Figure II.4</i> : Influence de la concentration initiale.....	61
<i>Figure II.5</i> : Influence du rapport S/L sur l'adsorption du BM sur le CP.....	62
<i>Figure II.6</i> : Pourcentage d'adsorption.....	62
<i>Figure II.7</i> : Isotherme d'adsorption pour le bleu de méthylène.....	63
<i>Figure II.8</i> : Modèle linéaire de LANGMUIR pour le BM.....	63
<i>Figure II.9</i> : Modèle linéaire de FREUNDLICH pour le BM.....	64
<i>Figure II.10</i> : Cinétique d'adsorption de LAGERGREN du BM.....	66
<i>Figure II.11</i> : Cinétique d'adsorption pseudo-seconde ordre du BM.....	67

Figure II.12 : Représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du BM.....	68
Figure II.13 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du BM.....	70
Figure II.14 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM.....	71
Figure II.15 : Etude thermodynamique de l'adsorption du BM.....	72
Figure II.16 : Comparaison de l'élimination du bleu de méthyle à l'aide de CP et de charbon actif Commercial.....	74
Figure III.1 - courbe d'étalonnage pour l'indice de phénol.....	78
Figure III.2a : Spectre UV-Visible du phénol.....	79
Figure III.2b : Chromatogrammes UPLC	80
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du phénol.....	81
Figure III.4 : Effet du temps de contact pour le phénol.....	81
Figure III.5 : Pourcentage d'adsorption du phénol.....	82
Figure III.6 : variation de la quantité adsorbée.....	83
Figure III.7 : pourcentage d'adsorption pour le phénol.....	83
Figure III.8 : Isotherme de Langmuir.....	84
Figure III.9 : Isotherme de Freundlich.....	84
Figure IV.1 : Effet du temps d'agitation exprimé en pourcentage d'adsorption.....	87

Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale de l'acide picrique.....	88
Figure IV.3 : Effet de la masse de CP ajouté sur le taux d'adsorption.....	89
Figure V.1: Micrographies SEM de CP.....	90
Figure V.2: Spectres EDS du <i>Claviceps purpurea</i>	91

Liste des Tableaux

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>Tableau I.1</i> : Contaminants des eaux usées et leurs sources.....	8
<i>Tableau II.1</i> : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	11
<i>Tableau II.2</i> : Classification technologique des colorants.....	12
<i>Tableau II.3</i> - Exemples d'effets toxiques de quelques colorants.....	20
<i>Tableau II.4</i> : Principaux avantages et inconvénients des procédés classiques de traitement des colorants organiques.....	22
<i>Tableau III.1</i> : Forces d'interaction influant sur les deux types d'adsorption.....	33

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

<i>Tableau I.1</i> - Propriétés physico-chimique des polluants organiques étudiés.....	46
<i>Tableau I.2</i> : Gradient UPLC utilisé pour l'analyse des filtrats après adsorption....	52
<i>Tableau II.1</i> : paramètres Q_0 , a, n et k_f d'adsorption du Bleu de méthylène sur le <i>Claviceps purpurea</i>	64
<i>Tableau II.2</i> -Constantes de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur le <i>claviceps purpurea</i>	68
<i>Tableau II.3</i> - Paramètres pour le processus intra particulaire.....	71
<i>Tableau II.4</i> : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Bleu de methylene sur le <i>Claviceps purpurea</i>	72

Tableau II.5: Comparaison de la capacité d'adsorption du champignon CP à d'autres adsorbants à faible coût.....	74
Tableau III.1 : paramètres Q_o , a, n et k_f d'adsorption du phénol sur le <i>Claviceps purpurea</i>	84

Liste des abréviations

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

MES : Matière en Suspension

CP : *Claviceps Purpurea*

BM : Bleu de Méthylène

CA : Charbon Actif.

CAC : Charbon Actif Commercial

EDS : Spectroscopie de rayons X Dispersive en Energie

HPLC : Chromatographie Liquide à Haute Performance

CAG : Charbon Actif en Grain

CAP : Charbon Actif en Poudre

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MET: Microscopie Electronique par Transmission

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

BET : Brunauer, Emmett et Teller

SEM: Scanning Electron Microscopy

DAD: Détecteur à barrette D'iodes

Ss : Surface Spécifique

As : Aire massique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'élément le plus important sur terre. Tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont pratiquement liés à sa disponibilité.

La pollution des sources d'eau, est le résultat du rejet des eaux usées non ou insuffisamment traitées: cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Les colorants étaient connus et utilisés depuis la plus haute antiquité. Les Sumériens, les Grecs, les Romains, les Égyptiens, les Mayas, ... les utilisaient énormément, surtout comme teintures et produits cosmétiques. Les colorants synthétiques prennent leur essor en 1856 avec la découverte par un jeune chimiste, William Henry Perkins, de la mauvéine, un dérivé de l'aniline. Actuellement 100.000 types de colorants sont disponibles sur le marché mondial avec une production annuelle dépassant les 700.000 tonnes [1]. Les colorants forment la classe de composés organiques à caractéristique écotoxique la plus grave. L'industrie textile utilise des colorants de synthèse, toxiques qui polluent ses eaux résiduaires avec parfois, des flux importants [2,3,4]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant.

Les effluents seront dès lors caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [5,6].

Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Il est donc primordial de limiter le plus possible la

INTRODUCTION GENERALE

pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

Les composés organiques sont considérés comme toxiques envers l'environnement ainsi que pour les êtres humains.

Les industries (agriculture, pharmacie, pesticides...) utilisent de plus en plus de composés organiques qui sont un véritable danger pour l'aqua-système.

Différentes méthodes ont été mise en place pour éliminer les colorants et les composés organiques.

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter et décolorer des effluents pollués [7-8] :

(i) la première sépare les effluents les plus chargés pour les soumettre a un prétraitement primaire spécifique un procédé physico-chimique, par exemple et les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique, comme le lagunage ou la bio-filtration qui va assurer la dégradation chimique. Le prétraitement est généralement un procédé de coagulation/floculation suivi une séparation, qui permet d'écarter la pollution particulaire qui est la matière en suspension (MES) et/ou dissoute, afin d'éliminer le maximum de pollution. L'effluent qui est prétraité est accompagné d'un traitement biologique à culture bactérienne libre ou fixée qui va «achever» la dépollution pour enfin arriver aux normes de rejets acceptables.

(ii) la seconde méthode consiste à compléter la première partie du traitement classique par une étape complémentaire (traitement tertiaire), celle ci comprend plusieurs techniques :

- Les procédés d'oxydation avancée de la couleur et ozonation.
- L'électrocoagulation et l'oxydation anodique.
- Les méthodes membranaires telles que l'ultrafiltration et l'adsorption.

INTRODUCTION GENERALE

L'adsorption et la biodégradation sont les deux traitements les plus répandus dans l'épuration des eaux, l'adsorption sur charbon actif commercial (CAC) est actuellement très utilisée, du fait de son efficacité et sa simplicité. Le principe de l'adsorption est de fixer les molécules colorées sur un matériau solide dit adsorbant. Dans la littérature, il existe beaucoup de matériaux solides (alumine activées, zéolites, argiles, résidus agricoles, tourbe, biomasse, biopolymères...) qui peuvent être utilisés pour la décoloration des eaux. Différents types d'adsorbants ont été mis en évidence dans une revue critique élaboré par Crini [9] où il a exposé les principaux avantages et inconvénients de chaque système adsorbant. Parmi les différents adsorbants présentés, les polysaccharides (amidon, chitine, chitosane, alginates...) qui sont de plus en plus utilisés dans l'usage de complexation et de fixation de molécules organiques ou d'ions métalliques [9,10].

Outre cela, la valorisation des déchets alimentaires ou biomasse, sans engendrer de polluants est un immense challenge, ces matériaux avec une forte teneur en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs dans la production de charbon actif non coûteux, on cite entre autres la coquille de noix de pécan [11], la coquille de noix [12], les noyaux d'olives [13], la peau de pomme [14], les noyaux de dattes [15], les noyaux de pêche [16], les épis de maïs [17], les grains et marc de café [18,19, 11, 20, 21], les déchets de thé [22], la bagasse [23], la coquille de noix de coco [24]...etc.

Dans le cadre de ce travail et à la recherche de nouveaux adsorbants qui unissent efficacité, disponibilité et faible coût nous nous sommes intéressés à un champignon, nommé *Claviceps purpurea* (CP) qui est un mycélium hébergée par une plante poussant à l'état sauvage, elle est très abondante et constitue un vrai problème pour les agriculteurs, c'est en fait une mauvaise herbe dont il faut se débarrasser, ceci génère des tonnes de rejets ou biomasse que nous avons tenté d'exploiter pour avoir un nouvel adsorbant. En effet, l'aspect de ce mycélium est très proche de celui d'un charbon actif ; c'est une poudre de couleur noire-brune. La solubilité de

INTRODUCTION GENERALE

cette poudre a été testée au laboratoire. Ces tests ont montré que cette poudre n'était soluble dans aucun des solvants usuels, l'eau comprise, son utilisation dans le domaine de l'adsorption était donc, à envisager.

De prime abord, CP a été testé pour sa capacité d'adsorber un colorant cationique très connu et très étudié, le bleu de méthylène (BM), à partir de solutions aqueuses préparées par ajout de ce colorant, à des concentrations connues, à de l'eau distillée puis chercher à adsorber ce colorant par le nouveau biosorbant. Le suivi de l'élimination de ce colorant a été effectué par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption du BM. Il s'agit là, d'une étude complète d'adsorption, comprenant l'évaluation de l'équilibre d'adsorption par détermination des isothermes d'adsorption, de la cinétique de réaction d'adsorption en testant plusieurs modèles (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich) et le transfert de masse depuis la phase aqueuse (solution de BM) à la phase solide (adsorbant) en vue de connaître le phénomène qui régit le mieux, ce transfert. Finalement, des analyses par microscopie à balayage électronique ont été effectuées en vue de connaître la morphologie de l'adsorbant avant et après processus d'adsorption, suivies des analyses dispersives en énergie (EDS), dont les spectres montrent la composition chimique de ce biosorbant en terme de pourcentage en éléments simples.

Ce nouveau biosorbant (CP) a ensuite été testé pour son pouvoir à adsorber les polluants organiques, en l'occurrence, le phénol qui est l'un des composés organiques les plus toxiques et les plus difficiles à éliminer. Pour ce faire, nous avons d'abord estimé le taux de phénol dans une eau de rivière comprenant toutes les décharges urbaines et industrielles provenant des stations d'hydrocarbures de la wilaya de Constantine. La détermination du taux de phénol a été effectuée par la méthode spectrophotométrique du 4- amino-antipyrine et son élimination de l'eau de rivière a été effectuée par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) avec un détecteur à barrettes de diodes.

INTRODUCTION GENERALE

Par ailleurs, l'étude de l'adsorption de l'acide picrique, un composé organique classé comme dangereux et explosif, a été effectuée et son adsorption a été conduite par spectrophotométrie UV-Visible.

Finalement, ce champignon a été testé pour son pouvoir à dépolluer carrément des eaux usées réelles, pour cela deux échantillons ont été prélevés de deux sources, l'une est Oued Rhumel et le deuxième est une eau provenant des rejets ménagers et domestiques d'un bâtiment, les deux sources sont de la wilaya de Constantine. Par ailleurs, et puisque l'eau de rivière est recyclé et traité pour une éventuelle consommation ménagère, nous avons étudié un paramètre de pollution très important qui est le Nitrite.

Cette thèse est composée de deux parties.

La première partie comprend une étude bibliographique divisée en 3 chapitres, décrivant :

La pollution de l'eau, le cycle de l'eau, les différents contaminants de cette dernière et leurs sources.

Ensuite nous passerons aux colorants, leur toxicité, leurs structures chimiques et leur classification.

Enfin, nous avons aussi passé en revue les biosorbants et les isothermes d'adsorption ainsi que les paramètres ou facteurs influant l'adsorption. Mais aussi dans ce chapitre, nous aborderons la composition des charbons actifs et les propriétés des biomasses.

Ensuite nous détaillerons le matériel et les méthodes expérimentales que nous avons utilisées dans ce travail, ceci fera l'objet du premier chapitre de la deuxième partie.

Par ailleurs, nous étalerons nos résultats dans les quatre chapitres qui suivent, pour mettre en évidence l'importance de la biomasse utilisée dans ce travail et son efficacité dans la dépollution de l'eau.

Une conclusion et des références bibliographiques closent cette thèse.

PREMIER PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

POLLUTION DE L'EAU

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

POLLUTION DE L'EAU

I.1- Introduction :

L'eau est l'élément le plus important sur terre, l'existence de l'humanité dépend de ce composant naturel si simple mais si noble et impératif à la vie. La couche de la géosphère, de l'atmosphère et de la biosphère dépendent de cet élément. L'eau interfère avec l'énergie solaire pour déterminer le climat et transforme et transporte les substances physiques et chimiques nécessaires à toute vie sur Terre [101].

I.2- Cycle de l'eau :

L'eau recouvre 72 % de la surface de la terre, elle est indispensable au maintien de la vie. Les océans représentent le réservoir le plus important, avec un pourcentage de 97.2%, et seul 0,63% de cette eau est disponible dans les nappes souterraines qu'on appelle eau douce. Les lacs et les rivières n'en représentent que 0,02%. L'eau glacée ne représente, pour sa part, que 2,15% de l'eau potable.

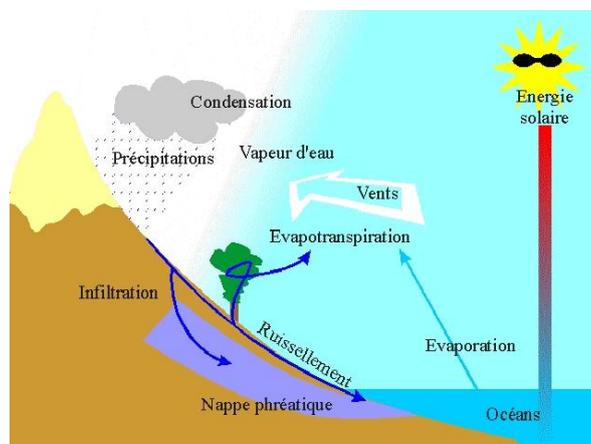


Figure I.1- Cycle de l'eau [105].

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3 Notions de pollution de l'eau :

Un polluant est défini comme, toute substance artificielle dispersée dans l'environnement et susceptible de pouvoir engendrer un impact sur cet environnement.

En effet, avec la révolution industrielle, les problèmes de pollution de l'eau se sont accentués et ont pris une dimension mondiale. Des estimations récentes ont montré que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égout, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et l'agriculture [103]. Environ 85% de l'eau déversée dans la nature est polluée [102]. Les évaluations effectuées dans ce cadre portent notamment sur :

- Le niveau de pollution de l'eau douce.
- Les polluants les plus fréquents sont les matières organiques présentes dans les eaux usées domestiques, les déchets urbains et les effluents agro-industriels.

Outre cela, la pollution de l'eau correspond à une modification des propriétés naturelles de l'eau (physique, chimique, biologique et microbiologique), due au rejet de substances solubles ou insolubles pouvant entraîner des perturbations sur l'environnement et la santé humaine [98]. Entre autres ces perturbations déséquilibrent le milieu et modifient la faune et la flore.

Mais aussi, l'activité humaine participe à cette pollution par l'introduction directe ou indirecte, de substances dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles d'atteindre la santé publique et la qualité des écosystèmes aquatiques ou terrestres.

Le tableau I.1 montre des exemples de contaminants les plus importants des eaux usées, ainsi que leurs sources.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Contaminants des eaux usées et leurs sources [99].

Contaminants	Source(s)
Solides	Domestique, industrie
Matières organiques biodégradables	Domestique, industries
Matières organiques réfractaires	Industries
Métaux lourds	Industries, mines
Engrais, pesticides	Agriculture
Nutriments	Domestique, industrie secteur agricole
Solides dissous inorganiques	Domestique, industries
Organismes pathogènes	Domestique

Parmi les polluants chimiques ou micropolluants plus ou moins solubles, on distingue les familles suivantes :

- les micropolluants minéraux : métaux et métalloïdes, sels, fluor, bore.
- les micropolluants organiques : benzène et dérivés, phénol et dérivés, composés aromatiques, pesticides, solvants chlorés.
- les substances pharmaceutiques : antibiotiques, stéroïdes.
- les radioéléments : isotopes radioactifs.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ces exemples montrent que les polluants peuvent être organiques ou minéraux. Par contre, la pollution des eaux est de nature plus diverse car elle peut être également physique (pollution thermique, pollution radioactive), biologique (pollution microbiologique, pollution nutritive) et/ou chimique (pollution organique, métallique, etc.). A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité (notamment chimique) du polluant (molécule ou ion), de son état physico-chimique dans l'eau (forme chimique) et de sa biodégradabilité [100].

I.4- Conclusion

La pollution peut provenir des rejets ponctuels (industries, stations d'épuration urbaines) et de rejets diffus (lessivages des infrastructures routières...).

La lutte, contre cette pollution est très difficile, car ces polluants sont souvent invisibles et ont un effet toxique lors de leur infiltration dans le sol.

CHAPITRE II

LES COLORANTS

CHAPITRE II

LES COLORANTS

II.1- Introduction

Depuis longtemps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour l'ornement de sa demeure. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers.

II.2- Définition du colorant :

Un colorant doit posséder, en plus de sa propre couleur, la capacité de teindre. Cette propriété qui résulte de l'attraction particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des difficultés perçues lors des traitements. Effectivement, selon le mode d'utilisation et d'application, les colorants synthétiques doivent avoir certaines caractéristiques de manière à augmenter la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'érosion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (surtout par les détergents) et aux attaques microbiennes. La molécule colorante est un chromogène.

Les substances colorantes se déterminent par leur pouvoir d'absorption des rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Le changement de la lumière blanche en lumière colorée a lieu par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion.

En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène).

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les chromophores sont des groupes non saturés contenant des électrons et/ou des doublets libres d'électron dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote.

Les molécules de colorants possèdent souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent accroître ou modifier la couleur due au chromophore. La modification de la coloration est induite par les doublets libres de l'auxochrome qui, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.

Les groupes chromophores et auxochromes les plus importants sont classés par intensité décroissante dans le tableau (*Tableau II.1*).

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes [25]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Carbonyle (>C=O)	Amine secondaire (-NHR)
Nitro (-NO ₂)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Nitroso (-N=O)	Hydroxy (-OH)
Thiocarbonyle (>C=S)	Alkoxy (-OR)
Vinyl (-CH=CH-)	Donneur d'électrons (-Cl)

II.3 - Classification des colorants :

La classification des colorants les plus usuels est celle du « couleur Index » qui liste la majorité des colorants sur le marché. Il y a deux systèmes de classification complémentaires : l'un utilise l'appellation usuelle, fondée sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, l'autre sur la structure chimique (numéro du Couleur index).

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.3.1- Classification technologique :

La classification technologique permet au consommateur de connaître les domaines d'utilisation des colorants et leurs propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...).

Les classes d'application des colorants les plus importantes, leurs caractéristiques et leurs utilisations sont répertoriés dans le tableau II.2 suivant [26]

Tableau II.2 : Classification technologique des colorants

Classe de colorants	Caractéristiques	Utilisations
Colorants acides métallifères ou non	/	Soie, laine, poils (mohair, cachemire...)
Colorants à base de composants azoïques	Fabrication d'un colorant solide avec fixation dans la fibre solide	Cellulosiques
Colorants basiques	/	Acryliques
Colorants développeurs	/	Coloration capillaire
Colorants dispersés	Très peu solubles dans l'eau	Polyester Acétate, triacétate de cellulose Polyamides Acryliques PVC Jamais sur fibres naturelles
Agents fluorescents	Colorants blancs avec pouvoir fluorescent qui donnent un aspect plus blanc	Toutes fibres
Colorants alimentaires	/	Coloration des aliments
Colorants formés in situ	/	/
Mordant (au chrome)	Nécessité d'un traitement associé avec un sel métallique pour	Laine Polyamides

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

	former une combinaison solide	
Colorants naturels	Extraits de sources naturelles réelles végétales ou animales	/
Colorants réactifs	Liaison covalente avec les fibres Propriétés de brillance et de très bonne tenue au lavage	Cellulosiques Coton, lin, laine ; soie Certains polyamides
Colorants réducteurs	Servent à décolorer par destruction des colorants	/
Colorants de soufre	/	Cellulosique
Colorants de cuve	Colorants insolubles appliqués sous forme soluble réduite puis réoxydés en forme insoluble après absorption par les fibres	Cellulosiques
Colorants directs : substantifs	Application directe sur les fibres dans les bains neutres ou alcalins grande réversibilité	Cellulosique Soie
Base d'oxydation	/	Coloration capillaire
Colorants solubles dans les Solvants	/	Matière plastique
Pigments	Insolubles dans l'eau (contrairement aux colorants): coloration sans opération chimique de teinture	Toutes fibres textiles plastiques Encres Peintures

II.3.2- Classification chimique :

Les colorants dont la formule chimique est dévoilée sont également classés dans le couleur Index : (CI number). A partir de cette classification, les colorants sont classés en 10 classes.

Colorants nitro (CI 10300-10999), pour certains de ces colorants, la diphenylamine est la structure de base.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dérivés du triphénylméthane (CI 42000-44999), très peu utilisés.

Dérivés de xanthène (CI 46000-46999), dont la fluorescéine et l'éosine (à usage médical).

Dérivés de l'acridine (CI 46000-46999). Ces composés étaient, auparavant utilisés comme antiseptiques.

Dérivés de la quinoléine (employés surtout dans les cosmétiques, les médicaments et l'alimentation).

Azines (CI 50000-50999).

Colorants anthraquinoniques (CI 58000-72999). C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles.

Colorants indigoïdes (CI 73000-73999). Ils sont utilisés pour la teinture des textiles et sont également appelés « vat pigments » (ou pigments de cuve).

Phtalocyanines (CI 74000-74999). Ils sont retrouvés dans les couleurs bleu turquoise et vert vif.

Bases d'oxydation. Ce sont des composés aromatiques, utilisés comme intermédiaires dans les colorations permanentes des cheveux. Ils représentent les sensibilisants les plus puissants des colorations capillaires chez les coiffeurs.

II.4- Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique, 'la mauvéine', a été obtenu par Perkin en 1856. Il a été appliqué sur le coton et la soie. Depuis, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont été désignés par des noms de plantes au début (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc....), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. ...) et enfin selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...).

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

De nos jours, les colorants sont classés par leur couleur, leur marque commerciale, leur procédé d'application et un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre [29,30].

II.4.1- Colorants utilisés dans les textiles [27]

Les colorants à mordant, solubles et nécessitent un traitement de mordantage pour être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Le Chrome est le métal le plus utilisé, pour ces raisons on les appelle «colorants chromatables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par l'intermédiaire de groupes hydroxyles voisins, par exemple. Un modèle de ce type de colorant est représenté en **Figure II.1** [1,29].

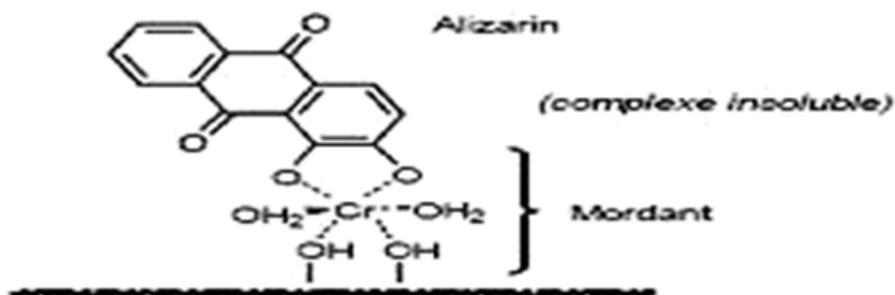


Figure II.1 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les colorants acides, peuvent teindre certaines fibres (comme les polyamides) en bain acide. Ils se composent de chromophores (garant de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates qui les rendent soluble dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La Figure II.2, montre un exemple de ce colorant.

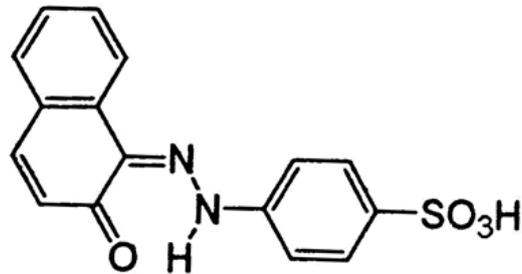


Figure II.2 : Acide orange 7

Les colorants directs (ou substantifs), montrent une forte attraction pour les fibres cellulosiques et sont solubles dans l'eau. Cette attraction est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Aussi, Ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé. La figure II.3 illustre un exemple de structure.

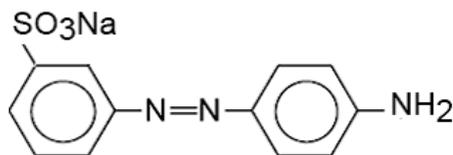


Figure II.3 : Orange direct 61

Les colorants cationiques (ou basiques), sont caractérisés par une forte adhésion des teintures. Par contre ils sont faibles et résistent mal à l'action de la lumière, donc, il est impossible de les utiliser pour teindre les fibres naturelles. Les colorants basiques donnent des teintes très solides avec les fibres synthétiques (les fibres acryliques par exemple). La figure II.4 représente la structure du méthylène, un colorant basique.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

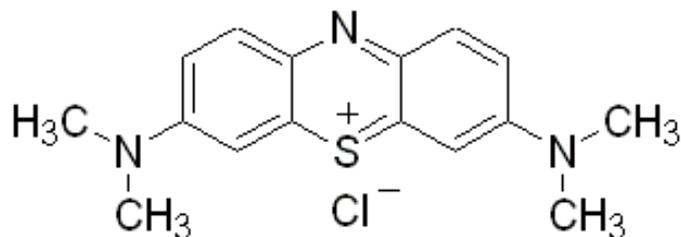


Figure II.4 : Bleu de méthylène

Les colorants azoïques insolubles, produits à partir des réactions de diazotation copulation. Appliqués sur des fibres cellulosiques ces colorants donnent lieu à des nuances vives et résistantes, la figure II.5 montre un exemple d'un colorant azoïque [30].

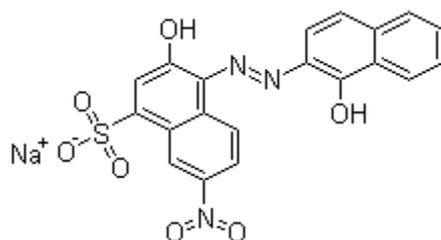


Figure II.5 : Noir Eriochrome T

II.4.2- Colorants utilisés dans l'alimentation :

Les colorants sont très utilisés dans les produits alimentaires surtout les colorants azoïques. Vu leur effet toxique et les risques qu'ils peuvent entraîner chez les êtres humains, les autorités concernées se sont attachées à gérer leur utilisation et les ont classifiés. La classification la plus ancestrale de ces colorants est la C.X-Rose Colour Index de 1924; ensuite celle de Shultz en 1931. Actuellement, les pays européens ont mis les colorants dans la classification générale des additifs. Ils portent les numéros de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199).

Toutefois cette classification ne tient compte que des colorants utilisés présentement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche les domaines tels que [28] :

- la confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- la liqueur telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- la pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- la siroperie et la limonaderie.
- la fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

Les figures II.6 et II.7 représentent les structures chimiques de deux colorants alimentaires, le vert acide brillant (E.142) et le bleu de patente V (E.131).

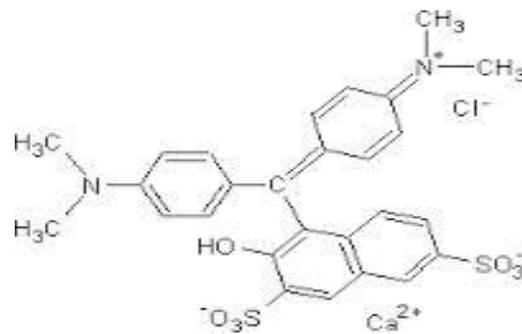


Figure II.6 : vert acide brillant (E.142).

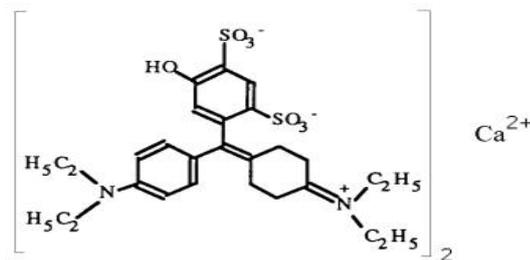


Figure II.7 : bleu de patente (E.131)

II.5- toxicité des colorants

II.5.1- toxicité par les rejets industriels

Les eaux usées rejetées dans les rivières par les industries textiles, sont chargées en colorants, et peuvent nuire les espèces animales, végétales ainsi les divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette nuisance, pourrait être en relation avec la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Aussi, Leur biodégradabilité est minime voir inexistante, cela est due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, qui attribue à ces composés un caractère dangereux plus ou moins élevé. Ces caractéristiques leurs permettent de persister

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

longtemps dans ces milieux, produisant ainsi des troubles importants dans les différents dispositifs naturels existant dans la flore (l'auto épuration des cours d'eau, l'arrêt de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (extinction d'une certaine espèce de poissons et de microorganismes...). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le paramètre le plus efficace pour estimer les conséquences causées par ces décharges. En conséquence, une DL50 signifie la disparition de 50% d'espèces animales testés en expérimentation [29].

La bibliographie a mentionné que :

- l'inhibition des algues est à 35% et leur stimulation est à 65% causé par les rejets des industries textiles. Ces données ont été acquises lors des prélèvements dans la cote Est des U.S.A [29,31].

- pour une concentration minimale de 1mg/L et 20mg/L, la fuchsine empêche la croissance des algues et des petits crustacés [29,32].

- le bleu de méthylène est nocif pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations respectives de 0,1 mg/l et 2 mg/l [29,32].

- les colorants basiques (cationiques) sont très toxiques et résistent à l'oxydation. Des études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très nocif pour les microorganismes. En effet, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5% après un temps de contact de 5 jours. Ce taux, est néanmoins plus faible avec le colorant acide, le Lanasyne Black (32,8%) et presque nul avec le sandolan un colorant de cette même famille [29,32].

De ce fait, le traitement des rejets chargés en colorants est essentiel pour la préservation de l'environnement.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.5.2- toxicité par les colorants alimentaires

Plusieurs colorants ont été intégrés dans les différentes fabrications des aliments. Ce qui a engendré des problèmes de santé chez l'être humain à cause de la nocivité de ces composés.

Le tableau I.4 illustre quelques exemples de ces colorants et leur toxicité [28].

Tableau II.3- Exemples d'effets toxiques de quelques colorants.

Colorant	Effets	Auteur
la tartrazine	- Asthme et éruptions cutanées (urticaires) - Allergie digestive	-LOCK (1959) JUHLIN (1972) GATELAIN(1977)
L'erythrosine	- Allergie	- CLEMENT
Le Jaune AB et le Jaune OB	- Irritation du tube digestif. - Diminution de la croissance. - Augmentation du poids des reins et du foie	/
Le bleu de méthylène	- Anémie	/
Les dérivés du triphénylméthane	- Eczéma et troubles gastriques (diarrhées)	/
- Les colorants azoïques - Les dérivées du triphénylméthane - Les dérivées du diphenylamine - Les dérivées de la phtaléine	- Effets Cancérogènes	/

II.6- Impact sur l'environnement

Les colorants présent dans l'eau, contribuent aux problèmes de pollution liés à la reproduction d'une quantité non négligeable d'eau usée chargée en colorants résiduels [104], qui sera responsable d'eutrophisation et de perturbation de la vie aquatique qui en conséquence représente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.7- Méthodes d'élimination des colorants

II.7.1- Procédés biologiques

Ces procédés sont fondés sur la présence de micro-organismes dans un milieu oxygéné (aérobie) ou en absence d'oxygène (anaérobie). Les composés organiques synthétiques tels que les colorants pourraient être traités avec cette technique. Ces procédés peuvent conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO₂ et de H₂O, soit à une biodégradation incomplète, qui pourrait donner lieu à un composé avec une structure différente de celle du produit parent. Il a été montré que les colorants synthétiques utilisés dans le textile sont résistants à la biodégradation [33]. Un taux de décoloration de 22% a été acquis par traitement biologique pour des colorants employés dans la teinture des fibres de polyester et de coton [33].

Il est important d'indiquer, qu'une élimination totale de certains colorants a pu être obtenue, avec une bactérie du type (*Aeromonas hydrophila Var.24B*). Par contre, ce microorganisme est sensible aux colorants contenant les groupements COOH [33,34]. De nouveaux travaux portés sur la dégradation de colorants industriels rouge, bleu et jaune (structure et poids moléculaire inconnus) par biodégradation sur boue activée, ont montré que l'élimination de ces composés est négligeable devant celle obtenue par adsorption [33].

II.7.2- Méthodes de séparation : Echange d'ions

L'échange ionique est fondé sur le changement d'un composé par un autre entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide. C'est une méthode d'élimination de polluants organiques et inorganiques

Le principe de la méthode de séparation est basé sur l'équation suivante :



(X, Y) sont les espèces échangeables et A le solvant.

On peut distinguer divers types d'échangeurs :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Les échangeurs anioniques forts où les sites sont des groupements sulfonates.
- Les échangeurs cationiques faibles où les sites sont des groupements carboxyliques.
- Les échangeurs inertes qui possèdent la particularité essentielle de fixer les composés à éliminer. Le principe de l'échange est principalement lié aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de Van der Waals (affinité).

Des travaux récents ont permis de montrer l'efficacité d'élimination de 3 types de colorants (rouge, bleu et jaune) par échange d'ions sur une résine du type Amberlite IR 120 [35].

Il existe d'autres méthodes d'élimination non destructives telles que l'adsorption, la floculation-coagulation, les réactions de précipitation et destructives tels que la photolyse et les procédés d'oxydation avancés en milieu homogène et hétérogène. L'application de l'une de ces techniques sera présentée dans les autres parties de ce chapitre, à savoir, l'adsorption.

Les principaux avantages et inconvénients des procédés classiques de traitement des colorants organiques sont présentés dans le tableau suivant (*Tableau II.4*).

Tableau II.4: Principaux avantages et inconvénients des procédés classiques de traitement des colorants organiques.

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation /floculation	Alun Chaux FeCl ₃	Equipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur membrane	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits Chimiques. Faible consommation Energétique. Réduction de la couleur	Investissement important sélectif Encrassement rapide de membranes Pré et post traitement nécessaire
Photocatalyse	Photolyse H ₂ O ₂ /UV Lumière solaire/ TiO ₂	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible cout d'utilisation	Investissement et couts de fonctionnement très élevés Limité en volume Onéreuse Sélectif

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Oxydation chimique	Ozone	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration	Investissement et cout de fonctionnement très élevés Efficacité limitée pour certains colorants Produits d'oxydation inconnus Cout élevé
	Chloration		Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes cancérigènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulphite	Décoloration efficace des azoïques	Formation d'amines aromatiques Dégradation incomplète
Procédés Biologiques	Aérobie	Approprié aux colorants insolubles	Spécifique à certains colorants Décoloration variable Grandes quantités de boue générées Besoins énergétiques importants
	Anaérobie	Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction Réutilisation du méthane Produit comme source d'énergie sur site	Produits de dégradation inconnus Beaucoup de produits toxiques non dégradés

II.8- Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans le domaine textile, chimique et alimentaire. La plupart de ces industries utilisent l'eau dans leurs fabrications et rejettent les effluents directement vers les cours d'eau sans traitement préalable. Les rejets chargés de colorants posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé humaine. Des études ont montrés que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

CHAPITRE III

PHENOMENES D'ADSORPTIONS ET

CHAPITRE III

PHENOMENES D'ADSORPTIONS ET ADSORBANTS

III.1- Introduction

Depuis des siècles, les charbons actifs (CA) sont des adsorbants très utilisés dans de plusieurs applications domestiques et industrielles [36]. Ils ont une implication importante dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, chimique, pharmaceutique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse.

Les CA ont un très large spectre d'action, qui les rend très efficaces pour adsorber la matière organique et la micro-pollution dissoute (organique ou inorganique). Par exemple, les charbons actifs commercial (CAC) permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides, organohalogénés) ou non (hydrocarbures), les odeurs, le goût et le chlore présents dans les eaux, qu'elles soient potables, domestiques et/ou industrielles. Ils sont aussi utilisés pour purifier l'air dans des espaces clos (désodorisation), récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (or, argent...) et d'autres composés inorganiques dans l'industrie hydrométallurgique.

Les CA ont un intérêt majeur en effet, ces adsorbants ne génèrent pas de sous-produits contrairement aux autres traitements chimiques d'oxydation.

Dans le traitement des eaux, les CAC sont utilisés pour épurer les eaux industrielles ou résiduaires urbaines. Les charbons actifs sont utilisés pour traiter des pollutions accidentelles de la ressource en eau, pour l'affinage de qualité de l'eau dans la filière de potabilisation d'eau par la mise en place de filtres domestiques en charbons actifs, qui peuvent être placés directement sur le robinet ou au point d'entrée de la canalisation de l'eau. Les CA interviennent aussi dans le traitement des eaux issues de l'industrie avant leur rejet.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude bibliographique qui suit illustre l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des eaux en trois grandes parties : la première décrit brièvement leur préparation et les principales propriétés de ces charbons ; la deuxième partie contient les méthodes de caractérisation de ces adsorbants ; la dernière partie s'intéresse à leurs utilisations comme adsorbant pour inhiber des polluants organiques et inorganiques présents dans des eaux contaminées.

III. 2- Préparation et propriétés des charbons actifs

III. 2.1. Préparation des charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont produits par pyrolyse de matières premières minérales ou végétales suivie d'une activation chimique ou physique [37]. Ce sont de matériaux à taux de carbone poreux très élevé. La figure III.1 illustre la représentation du processus le plus courant pour la production d'un charbon actif.

Les CA doivent répondre à plusieurs critères pour être utilisés avec succès dans différentes applications. Ces qualités varient selon la matière première. Il est connu que les principales sources de ces matières sont le bois, la noix de coco, le lignite et la tourbe. Des recherches actuelles sont portées sur l'éventualité d'utiliser de nouveaux précurseurs de charbon tels que : les déchets industriels (pneus, bouteilles d'eau...) ou des co-produits agricoles (noyaux de fruits ou d'olives, coquilles d'amandes ...).

La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend aussi du mode de production, spécialement des modalités de carbonisation et du mode d'activation utilisé. Généralement, le processus de carbonisation est accompli dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à 800°C. Cette étape est mise en place dans le but d'éliminer les composés volatils pour avoir un matériel carboné ayant une structure poreuse rudimentaire appelé carbonisât. Cette porosité est ultérieurement développée dans la phase d'activation. Les procédés utilisés pour effectuer l'activation sont classés en deux grands types : l'activation physique et l'activation chimique

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- L'activation physique, c'est la combustion avec un choc thermique (900 -1 000°C), réalisée en présence d'un courant d'air et de la vapeur d'eau, qui est injectée sous pression, ce qui va créer des millions d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon, et augmenter sa surface de façon très importante et donc son pouvoir d'adsorption va aussi augmenter. Ce procédé génère un charbon à pores étroits [47].
- L'activation chimique, généralement par l'acide phosphorique se fait entre 400 °C et 500 °C. Ce qui va créer un charbon à pores larges [48].

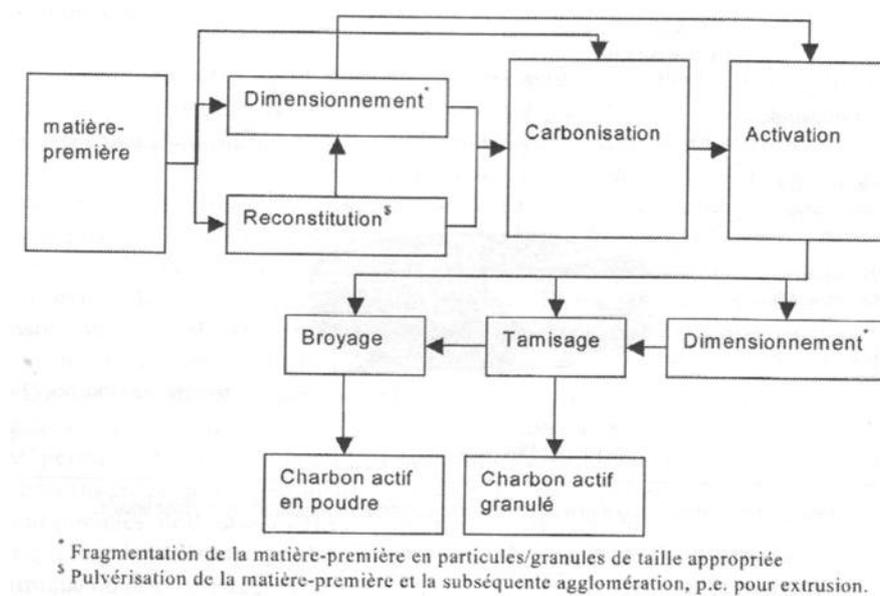


Figure III.1 : représentation du processus le plus courant pour la production d'un charbon actif, d'après Bansal et al. [36]

La gazéification incomplète du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone à des températures entre 850 et 1100 °C est le premier type. Donc la porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture et élargissement des pores). Le rendement de ce type de séparation est plus faible que celui de l'activation chimique, il est de l'ordre de 10%.

Pour l'activation chimique, la décomposition thermique se fait à l'aide d'agents chimiques activant tels que l'acide sulfurique, le zinc ou l'acide phosphorique qui agissent aussi comme agents oxydants et déshydratant et favorisent également la carbonisation et la réorganisation

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

structurale du produit, ainsi la carbonisation et l'activation sont habituellement effectuées à des températures plus basses. Ce genre d'activation concerne beaucoup plus les précurseurs comme le bois et les noyaux de fruits. Ces modes d'activation ont pour rôle de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et mènent à une très forte augmentation de sa surface spécifique.

La réorganisation structurale produite par les agents chimiques a pour but de développer des micros et mésopores, tout en conservant partiellement la porosité initiale du précurseur.

Un autre rôle important dans le mécanisme d'activation qui est la nature de l'atmosphère gazeuse (vapeur d'eau, CO₂, CO, gaz inertes), en particulier pour le bois [38].

Il existe plusieurs aspects de charbon actifs commercial. Ils peuvent se présenter sous formes de grains (CAG) ou sous forme de poudre (CAP). Les CAP ont habituellement une granulométrie inférieure à 100 µm, avec un diamètre moyen de 15 et 25µm ; ils sont mélangés avec l'eau pour former une suspension. La taille de particules des CAG est comprise entre 0,5 et 4 mm, ils sont particulièrement utilisés en lits fixes. Chaque modèle de CA dispose des caractéristiques physico-chimiques et texturales distincts, aussi la surface spécifique et la taille des pores dépendent surtout du matériau précurseur et du processus d'activation. La composition d'un CAC est précisément la suivante : 88 % de carbone, 0,5 % d'hydrogène, 0,5 % d'azote, 6-7 % d'oxygène et des cendres [39].

Outre cela la capacité d'adsorption représente la quantité maximale de polluants récupérée de la solution à purifier, cette valeur est fonction du type d'application et dépend de certains paramètres :

- Le type de charbon, en effet sa structure interne et la taille des pores ainsi que ses fonctions de surface influent directement sur la capacité d'adsorption.
- Le type de soluté à fixer, son poids moléculaire et ses propriétés chimiques, en l'occurrence la polarité.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

III.2.2- propriétés physiques des charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés poreux avec une large gamme de tailles des pores (Figure III.2). L'IUPAC décrit la gamme de porosité par trois différents domaines :

- La macroporosité (diamètre >50 nm),
- La mésoporosité ($2 < \text{diamètre} < 50$ nm) et
- La microporosité (diamètre <2 nm) [40].

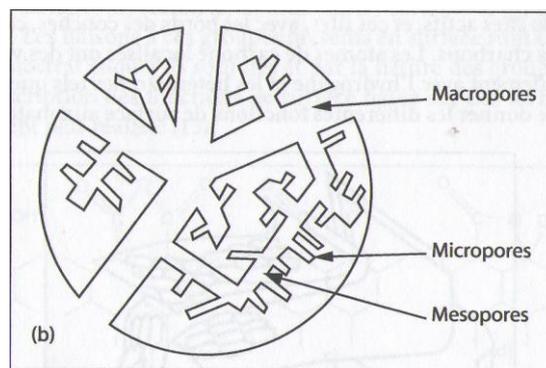


Figure III.2- représentation de la structure des pores d'un charbon actif, d'après Rodriguez Reinoso et Linares-Solano [41].

Les macropores d'un charbon agissent comme des pores de transport, ils permettent aux molécules du soluté de parvenir aux pores les plus étroits à l'intérieur des particules. Néanmoins, les macropores ne sont pas vraiment d'une grande importance quand on considère la quantité de soluté adsorbée par ce type de pores, car leur surface spécifique est faible. Les mésopores servent de passage vers les micropores.

Par ailleurs, la mésoporosité autorise l'adsorption de molécules et collabore avec la macroporosité dans le transport diffusiel intraparticulaire des espèces vers les micropores. Pour adsorber des composés moléculaires de grandes dimensions tels que les colorants, la présence de micropores est très importante. En effet les micropores forment la plus grande partie de la surface interne d'un charbon actif, et ils sont responsables d'environ 90 à 95 % de la surface totale. Dans un charbon microporeux utilisé en traitement de l'eau, la surface

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

spécifique est répartie de la manière suivante : environ $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dans les micropores, de 10 à $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dans les mésopores et $< 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dans les macropores [36].

Tous les matériaux ont en commun la même structure lamellaire constituée de noyaux aromatiques polycondensés, appelés plans de graphènes (plans de bases). En outre, la structure est constituée par des couches ou feuillets graphitiques enchevêtrés de diverses tailles et directions, qui ressemblent à des feuilles de papier «froissées» dont les bords maintiennent des hétéroatomes. L'espace entre les différentes couches aromatiques est variable et, couramment, de dimension de l'échelle moléculaire. Le degré de désordre dans la structure dépend du précurseur et du type de traitement réalisé. Les micropores sont considérés géométriquement comme des fentes (au moins localement) [42]. Les couches aromatiques contiennent des imperfections (lacunes dans le réseau hexagonal, défauts dans l'alignement des plans graphitiques, présence d'hétéroatomes) dans leur structure. Ces défauts constituent des sites de bordures ou sites actifs, et ces sites, avec les bords des couches, constituent les emplacements les plus réactifs des charbons. Les atomes de carbone localisés ont des valences libres, qui peuvent réagir facilement avec l'hydrogène et les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote et le soufre, pour donner les diverses fonctions de surface aux matériaux [36]. La Figure III.3 représente un schéma de la structure des charbons actifs, telle qu'elle est tolérée.

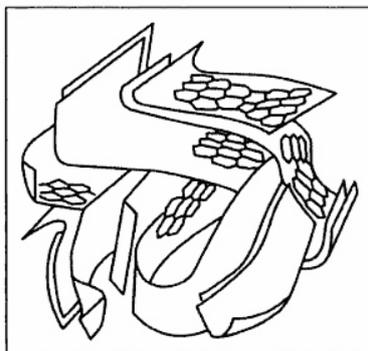


Figure III.3 : structure des charbons actifs, D'après Bansal et al. [36].

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

III.3- Caractérisation texturale des charbons actifs

III.3.1- Caractérisation par microscopie électronique

a- Détermination par microscopie électronique par transmission (MET)

La composition d'un adsorbant en mésopores et micropores, peut être analysée en utilisant la microscopie électronique par transmission. Ce genre d'études permet d'avoir une approximation de la porosité d'un adsorbant et par conséquent une évaluation qualitative de sa prédisposition à adsorber des molécules en solution.

b- Détermination par microscopie électronique à balayage (MEB)

La méthode du MEB se limite à l'observation des macropores en surface du matériau.

III.3.2- Caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de méthylène

Ce type de caractérisation est utilisé pour déterminer la capacité d'adsorption de surface. Ce procédé est utilisé lorsque l'échantillon risque d'être dégradé par un dégazage ou par un traitement à basse température (azote liquide). Pour sa simplicité, cette méthode est utilisée dans beaucoup d'expériences [40-42].

Le principe de ce procédé consiste à introduire un adsorbat à une certaine concentration, dans un volume connue de solution. En calculant la différence entre les concentrations initiale et finale, la quantité adsorbée peut être déterminée. A cet effet, on détermine l'isotherme d'adsorption, en portant la quantité adsorbée en fonction de la concentration ; lorsque la quantité finale adsorbée ne varie plus avec la concentration, la saturation maximale de la monocouche est obtenue, ce qui permet de déduire la quantité adsorbée relative à la monocouche.

Les techniques de mesure les plus utilisées sont l'iodométrie, l'acidimétrie et la colorimétrie :

En iodométrie : L'iode est adsorbé, avec une surface moléculaire de 21 à 22 Å², en solution aqueuse ou organique, on dose les concentrations initiale et finale par le thiosulfate de sodium. Cette méthode a été appliquée à la caractérisation des charbons actifs.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

En acidimétrie : La surface moléculaire de l'acide acétique à adsorber est de 25 \AA^2 . Le dosage des concentrations finale et initiale est effectué en utilisant la soude.

En colorimétrie : La surface moléculaire du bleu de méthylène utilisé pour l'adsorption est de 120 \AA^2 .

III.3.3- Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N_2 à 77 K)

La spécification texturale des charbons actifs est habituellement effectuée à partir de l'analyse des isothermes d'équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. Les isothermes acquises sont souvent du type I, typiques des solides microporeux [38].

La surface spécifique du charbon (S_s) est souvent déterminée par la méthode BET (du nom de ses auteurs : Brunauer, Emmett et Teller). La valeur de S_s est une valeur de référence, nécessaire pour la comparaison des différents échantillons à savoir que cette méthode (BET) n'est pas appropriée pour la caractérisation de solides microporeux.

L'IUPAC a établi une classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur divers adsorbants [43]. La figure III.4 illustre cette classification. Il faut noter qu'une isotherme d'adsorption indique la quantité d'adsorbat retenu en fonction de la pression relative P/P° de l'adsorbat à l'équilibre, à une température fixe. L'isotherme de type I indique une adsorption du type monocouche sur le plateau. L'isotherme de type II étend cette adsorption monocouche à une adsorption multicouche vers les plus hautes pressions, au-delà du point caractéristique B. L'adsorption augmente sans limite jusqu'à la pression saturante, pour l'isotherme du type III. Les interactions adsorbat/adsorbat sont plus puissantes que les interactions adsorbat/adsorbant. Les types IV et V exposent des boucles d'hystérèses : Elles coïncident avec l'isotherme de désorption. Il faudrait baisser la pression de désorption à des valeurs plus faibles, et cela pour une même quantité d'adsorbat fixé sur l'adsorbant. Ceci est dû aux forces capillaires qui détiennent les molécules. En conséquence, cette propriété de pression s'accorde avec la condensation capillaire de l'adsorbat dans les mesopores.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Enfin, plusieurs adsorptions monocouches successives par palier sont illustrés par l'isotherme de type VI.

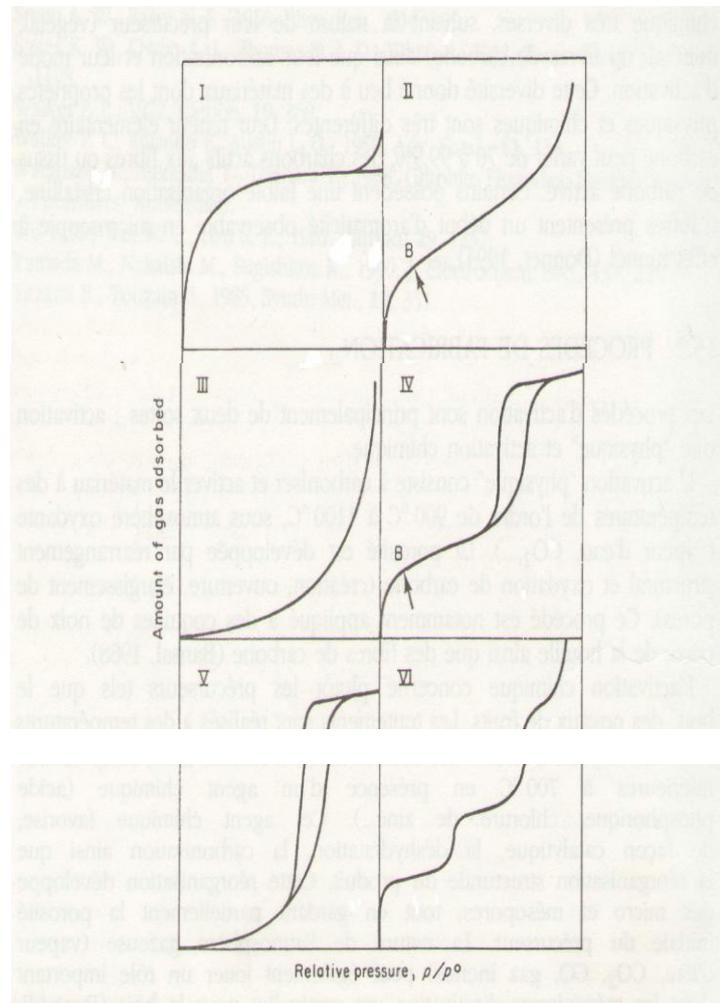


Figure III.4 : classification des isothermes de physisorption (Patrick, 1995) [44].

III.4- Adsorption en phase liquide

L'adsorption est un phénomène de surface, résultant de l'activité des forces attractives non compensées sur la surface, où l'adsorbat (substance à adsorber) est concentré sur la surface d'un matériau solide (adsorbant).

Deux types d'adsorption sont distincts suivant la nature des forces mises en jeu, (**Tableau III.1**)

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- L'adsorption physique est un processus qui met en jeu des forces de Van Der Waals (forces non spécifiques) ; aucune altération chimique des molécules adsorbées, aussi la chaleur d'adsorption est faible.

Ce type d'adsorption est généralement réversible par des variations de pression, de température ... ; l'adsorption est réalisée en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième).

- L'adsorption chimique met en évidence la génération de liaisons chimiques, ce qui présume que la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction (200 à 400 kJ/mol) ; et donc il se forme une seule couche (monocouche) et ce genre d'adsorption est souvent irréversible.

Il faut savoir que les deux types d'adsorption interviennent dans un grand nombre de processus, et c'est difficile de les différencier. En réalité, la limite entre les deux types d'interaction est imprécise, surtout lorsque les sites d'adsorption sont hétérogènes, les deux modes d'adsorption peuvent coexister. Donc la limite supérieure de 40 kJ/mol généralement fixée pour la physisorption, ne peut être vue comme une valeur approximative.

Les études de régénération (désorption) est un critère qui peut déterminer les performances d'un charbon actif tout comme la détermination des capacités d'adsorption (incluant les isothermes), des cinétiques et des données thermodynamiques.

Tableau III.1: Forces d'interaction influant sur les deux types d'adsorption.

Physisorption	Forces électrostatiques de Coulomb	$\sim 1/r^2$
	Attraction entre dipôles (molécules polaires)	$/r^5$ (*)
	Attraction entre dipôle et ion	$\sim 1/r^7$
	Forces de dispersion (entre particules neutres) (London)	$/r^7$ (*)
Chimisorption (**)	Transferts d'électrons (liaisons chimiques homopolaires)	à $1/r^{13}$

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

	(*) cas à considérer pour le charbon actif, car il y a rarement des charges électriques en jeu (ionisation). (**) est irréversible, se produit parfois avec les charbons actifs (formation d'oxydes). r : diamètre des pores
--	--

III.5- Cinétique (Modèle) d'adsorption en phase liquide :

La diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact est décrite par la cinétique d'adsorption.

Il ya quatre étapes qui décrivent l'adsorption de molécules d'un soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps et qui sont :

1. le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant ;
2. le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant ;
3. la diffusion des solutés à l'intérieur des pores ;
4. la réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant.

Le modèle mathématique de la cinétique de sorption est basé sur la représentation que l'on se fait du mécanisme de la sorption selon les trois situations suivantes :

- La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de soluté et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons.
- La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par (la dénomination driving

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

force models ou modèles des forces motrices) ; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.

- La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

- Modèles basés sur l'énergie des liaisons

a- Modèle à un type de site d'adsorption : Il s'agit d'une forme théorique de Langmuir décrite plus loin (partie III.6.2).

b- Modèles à plusieurs sites d'adsorption : Ce sont des modèles qui tiennent compte de l'hétérogénéité de surfaces en fonction des sites d'adsorption. Le plus utilisé entre eux est celui basé sur deux sites d'adsorption, l'une qui se caractérise par une adsorption instantanée et réversible, et l'autre par une adsorption plus lente.

c- Modèle basé sur la composition des milieux

1- Modèle réversible du pseudo premier ordre : Ce modèle suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_{eq} , et à la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [56].

Ce qui signifie que la sorption est plus rapide lorsque le système est loin de l'équilibre.

L'équation de la loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (1)$$

k_1 est un paramètre de vitesse, il a la dimension de l'inverse du temps (t).

Q_{eq} peut être exprimée par une isotherme linéaire ou par une isotherme de Freundlich.

L'intégration de l'équation (1) donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2- Modèle de la cinétique du pseudo second ordre : Ce modèle [82], est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 + Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}^2} t \quad (4)$$

d- Modèles basés sur la diffusion moléculaire

1- Modèle de la diffusion intra-particulaire : Le modèle de diffusion intra-particulaire a été prôné par Weber et Morris [57]. Il est représenté par la formule suivante :

$$Q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (5)$$

Où :

k_{int} : Constante de diffusion intra particulaire en (mg/g.min^{1/2}).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante :

$$t_{1/2} = \frac{0.03 r_0^2}{D} \quad (6)$$

Où :

$t_{1/2}$: temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde.

r_0 : diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

D : coefficient de diffusion intra-particulaire (cm² s⁻¹)

2- Modèle d'Elovich [56] : Ce modèle est représenté par la formule suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha t + t_0) \quad (7)$$

Où :

α : taux d'adsorption initiale en (mg/g.min) ; $t_0 = 1/(\alpha \cdot \beta)$ en min.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

III.6 - Différents types d'isothermes d'adsorption

III.6.1- Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Plusieurs facteurs doivent être pris en compte aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par l'équation suivante [57] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (8)$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L) à $t=0$.

C_t : Concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

M : Masse du support (g).

D'autres paramètres comme le pH, la température et la force ionique peuvent influencer la capacité d'adsorption [57,58].

III.6.2- Le concept des isothermes d'adsorptions.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Souvent elles sont sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [57,58].

Elles permettent particulièrement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- de choisir l'adsorbant adéquat à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il est important de mentionner que les isothermes d'adsorption conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [57], mais n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption.

a- Isotherme de Langmuir :

La théorie de Langmuir (1918) repose sur les hypothèses ci-dessous [60] :

- l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques [59,61]
- l'adsorption se fait sur des sites localisés à énergie égale.
- l'adsorption se produit en monocouche.

Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

- La réaction est réversible (il y a un équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e} \quad (9)$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

A : coefficient d'adsorption.

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/g)

A partir de la linéarisation de l'équation de Langmuir ($\frac{1}{Q_e} = \frac{1+aC_e}{Q_0 a C_e} = \frac{1}{Q_0 a C_e} + \frac{1}{Q_0}$) les paramètres Q_0 et a , peuvent être déterminés. En représentant $\frac{1}{Q_e} = f \frac{1}{C_e}$. Nous pouvons déduire ainsi :

- Q_0 à partir de l'ordonnée à l'origine.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- a à partir de la pente.

b- Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a mis en place un modèle qui décrit l'adsorption en milieu liquide ou gazeux. Son équation est représentée par deux paramètres (K_f et $1/n$). Cette théorie consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et elle est caractérisée par une adsorption en sites localisés. Il est important d'invoquer aussi, que celle-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Le modèle de Freundlich peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (10)$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

k_f : Constante de Freundlich.

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation ($\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$) permet la détermination de k_f et de $1/n$.

Si $1/n > 1$ il y a une forte adsorption.

Si $1/n < 1$ on a une faible adsorption.

c- Modèle de Langmuir-Freundlich

C'est une combinaison entre les équations de Langmuir et de Freundlich, elle est utilisée pour des surfaces hétérogènes,

$$Q_e = Q_{max} (K_{LF} C_e^{1/n}) / (1 + K_{LF} C_e^{1/n}) \quad (11)$$

Où

C_e : Concentration du soluté en équilibre avec la phase solide.

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Q_{\max} : Quantité maximale de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (elle correspond à la formation d'une monocouche sur la surface).

K_{LF} : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir-Freundlich.

n : Constante sans dimension.

Il existe plusieurs autres types d'isothermes d'adsorption qui sont utilisés pour décrire l'évolution du phénomène d'adsorption, spécialement dans les cas complexes (formation de multicouches et influence du solvant) [61].

- Les isothermes du type (II) et (III) représentent la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de (C/C_0) .

- Les isothermes du type (IV) et (V) représentent la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport C/C_0 mais en tenant compte de la porosité.

Outre cela, d'autres isothermes ont été suggérés pour décrire le processus d'adsorption en tenant compte de la compétitivité du solvant (H_2O par exemple) lors de ce phénomène. Il s'agit d'isothermes du type L, S, C et H [62] :

- Le type L, désigne l'affinité proportionnellement élevée entre l'adsorbé et l'adsorbant.

- Le type S, montre une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbé augmente.

- Le type C, indique une partition constante entre l'adsorbé et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.

- Le type H montre une très grande affinité entre le substrat et le support.

Ces quatre types d'isothermes sont représentés dans la figure III.5.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

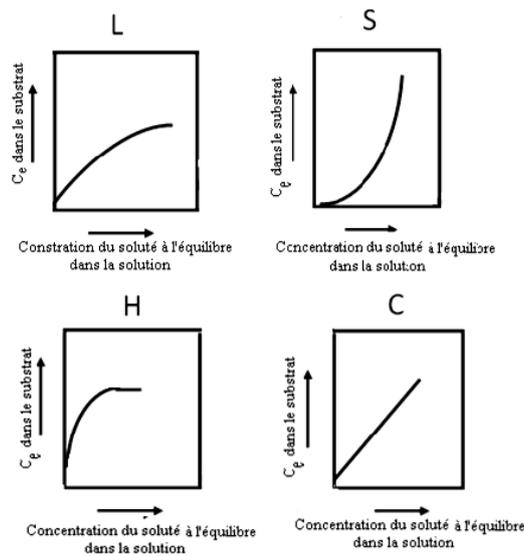


Figure III.5 : allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [63].

III.7- Application des charbons actifs dans l'environnement et les industries

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines de l'industrie et dans les traitements liés à l'environnement [76]. Notamment dans :

- Le traitement des eaux de surface destinées à la consommation urbaine ou utilisées dans les industries. Ici le charbon actif fixe les composés organiques dissouts qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle), telles que les substances qui donnent un goût et une saveur à l'eau.
- Le traitement complémentaire des procédés biologiques des eaux résiduaires ou industrielles.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles. Le charbon actif élimine les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales).
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Par ailleurs les traitements par charbon actif sont de plus en plus utilisés car ils se caractérisent principalement par :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Un faible coût.
- Une procédure simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

III.8 - Les biosorbants

Au cours des dernières années, une alternative prometteuse a été mise en place pour remplacer ou compléter les procédés de traitement des eaux usées par décoloration fongique. [67, 68, 69].

Les champignons de la pourriture blanche ont été efficacement utilisés pour dégrader des colorants synthétiques grâce à leur capacité à produire des enzymes de modification de la lignine extracellulaires [70]. Plusieurs champignons de plantes ont été testés et leur efficacité de décoloration a été démontrée [71].

III.8.1- Classification des biosorbants

Il existe deux catégories de biosorbants : les biosorbants d'origine aquatique et les biosorbants en provenance de l'agro-industriel.

III.8.2- Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique représentent la biomasse faite d'espèces animales et végétales. Cette biomasse a une grande capacité d'adsorption qui a été prouvée par le biais de ses caractéristiques physico-chimiques [49].

III.8.3 - Biosorbants d'origine agro-industrielle

Ce sont des biosorbants d'origine végétale. Ce sont des matériaux riches en matière organiques dont les polyphénols qui, grâce à leurs groupements hydroxyles, leur accorde un grand rendement dans la rétention des polluants [50].

Ces bioadsorbants représentent beaucoup d'avantages et des propriétés importantes. Ils sont abondants, renouvelables, biodégradables et peu coûteux. D'un point de vue chimique, ils

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

Parmi leurs propriétés physico-chimiques et biologiques, Ces ressources sont :

- non toxiques
- biocompatibles
- biodégradables
- polyfonctionnels
- ont une grande réactivité chimique (présence de nombreux sites chimiques)
- versatiles

Aussi ils possèdent des propriétés :

- D'adhésion
- De chélation et d'adsorption
- Filmogènes

III.8.4- Spécification de l'adsorbant *Elytrigia repens*:

La plante *Elytrigia repens* a été recueillie à l'Université de Guelma en mai-Juin 2011; la plante a été authentifiée par l'Ecole Nationale d'Agronomie, (Guelma, Algérie).

Elytrigia repens est l'une des hôtes de *Claviceps purpurea*, communément appelé ergot qui vit en tant que néophyte à l'intérieur des cellules de graminées.

Ce champignon produit un mycélium qui remplace les tissus ovariens de la plante. Il se développe en sclérotés brun-noir visibles que l'on retrouve lors de la floraison de la plante [72,73].

En ce qui concerne la composition chimique, les sclérotés sont principalement composés d'une classe particulière d'alcaloïdes indoliques. Plus de 50 molécules appartenant à la famille des alcaloïdes ont été identifiées dans les sclérotés d'ergot [73]. Le rôle biologique des alcaloïdes de l'ergot n'est pas encore bien défini, mais l'une des hypothèses les plus

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

importantes suggère qu'ils possèdent une fonction de nature défensive, qui consiste en la protection de sclérotés ou de la plante [73].

III.9- Facteurs influant l'adsorption

Plusieurs facteurs entrent en vigueur dans le processus d'adsorption. Un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Cette adsorption dépend de nombreux facteurs; à savoir :

III.9.1- La température:

Ici nous parlons de la physisorption, ce phénomène est exothermique, et les résultats sont nettement meilleurs lorsque le milieu se trouve à basse température. Par contre la chimisorption est endothermique,

III.9.2 - La nature de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance augmente proportionnellement à la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui favorise la pénétration des composés de la solution dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Par contre, en cas où les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, et même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé, l'adsorption ne se fait pas [50,51].

III.9.3- La nature de l'adsorbat:

L'affinité entre le solide et le soluté est très importante pour avoir une bonne adsorption. Généralement, les solides polaires, adsorbent préférentiellement des corps polaires et les solides non polaires, adsorbent aussi des substances non polaires et l'affinité pour le substrat augmente avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Cela a été déjà prouvé par la règle de Traube [76] et complété par Freundlich en prouvant qu'à partir de solutions aqueuses,

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

l'adsorption de substances organiques croît considérablement quand la longueur de la chaîne augmente à l'intérieur d'une série homologue [52].

III.9.4- Surface spécifique:

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [52].

III.10- Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons défini l'adsorption comme étant une réaction de surface, ayant le pouvoir d'adsorber des polluants et parvenir à diminuer le taux de pollution dans les effluents liquides. Par ailleurs, nous avons pu déterminer toutes les réactions et les cinétiques qui ont lieu à la surface.

Nous avons aussi défini les bioadsorbants qui sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la dépollution en l'occurrence, l'*Elytrigia Repens* qui a été utilisée dans cette étude.

DEUXIEME PARTIE
ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

MATERIELS ET METHODES

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

MATERIELS ET METHODES

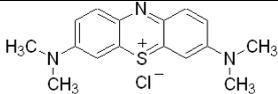
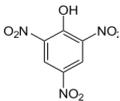
1.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques des produits étudiés qui sont, le bleu de méthylène le phénol, le toluène, et l'acide picrique ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, utilisées dans le processus d'élimination de ces substrats à partir de solutions aqueuses.

1.2- Substrats étudiés :

Les propriétés des produits utilisés sont récapitulées dans le tableau suivant:

Tableau I.1- Propriétés physico-chimique des polluants organiques étudiés

Nom usuel	Bleu de méthylène	Phénol	Acide Picrique
Structure			
Masse molaire (g/mol)	319.871	94.112	229.104
Solubilité dans l'eau	Elevée 50 g·l ⁻¹ dans l'eau 10 g·l ⁻¹ dans l'éthanol	Elevée 98gL ⁻¹ d'eau	Elevée 14gL ⁻¹ (20°C)
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie	Intermédiaire important pour de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques	Utilisé en métallurgie pour révéler la microstructure de l'acier
Tension de vapeur	Faible	47 Pa à 20°C	/

ETUDE EXPERIMENTALE

I.3- Réactifs utilisés

En plus des molécules mentionnées dans le tableau II-1, nous avons aussi utilisé :

L'Acide chlorhydrique HCl (98 %) et l'hydroxyde de sodium NaOH pour l'ajustement du pH.

Pour le dosage des nitrites nous avons utilisé le colorant NED et l'acide sulfamilique à 1%.

I.4 Spécification de l'adsorbant :

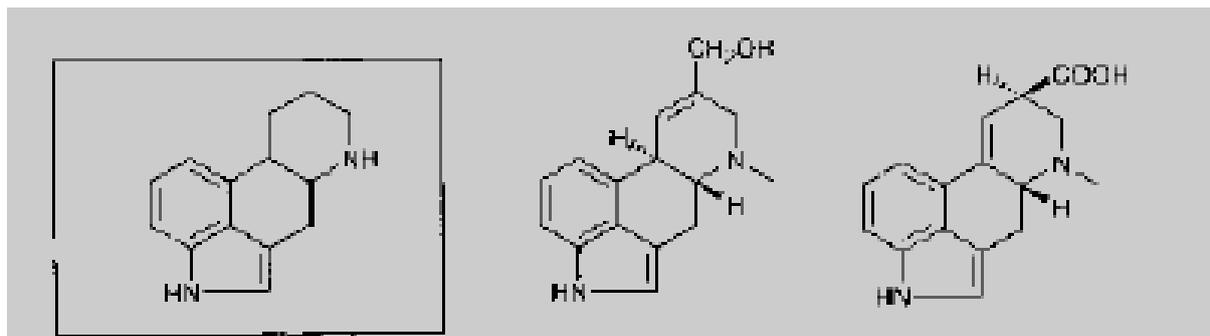
Les plantes *Elytrigia repens* ont été recueillies à l'Université de Guelma en Mai-Juin 2011; la plante a été authentifiée par l'Ecole Nationale d'Agronomie, (Guelma, Algérie).

Elytrigia repens est l'un des hôtes de *Claviceps purpurea* (CP), communément appelé **ergot** qui vit en tant que néophyte à l'intérieur des cellules de graminées.

Ce champignon produit un tapis de mycélium qui remplace les tissus ovariens de la plante. Ce mycélium se développe en visible sclérotés brun-noir que l'on retrouve lors de la floraison de la plante [74,80]

En ce qui concerne la composition chimique, les sclérotés sont principalement composés d'une classe particulière d'alcaloïdes indole appelés "ergot alkaloids". Plus de 50 molécules appartenant à la famille des alcaloïdes ont été identifiés dans les sclérotés d'ergot [80]. Les alcaloïdes de l'ergot de seigle par exemple sont divisés en quatre groupements structuraux qui sont : les clavines ou les elymoclavines (A), les acides lysergiques (B), les acides amides lysergiques ou ergométrines (C), et les ergopeptines ou ergotamines (alcaloïdes peptidiques) (D) [81] (Figure I.1) Le rôle biologique des alcaloïdes de l'ergot n'est pas encore bien défini, mais l'une des hypothèses les plus importantes suggère qu'ils possèdent une fonction de nature défensive, qui consiste en la protection de sclérotés ou de la plante [80].

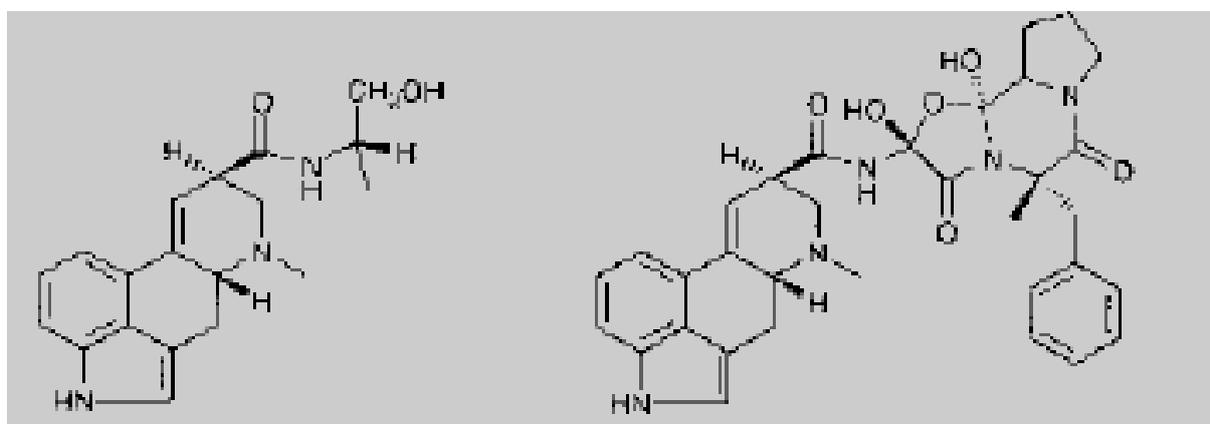
ETUDE EXPERIMENTALE



Ergoline
(squelette de base)

clavines (A)

Acide D-lysergique (B)



Amides lysergiques (C)

Ergopeptines (D)

Figure I.1: Exemples d'alcaloïdes de l'ergot.

1.5- Méthodologie expérimentale.

1.5.1- Préparation des solutions

Les solutions mères du bleu de méthylène (1g/L), du phénol (1g/L), du toluène (1g/L) et de l'acide picrique (1g/L) ont été préparées par dissolution dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnages ont été établies pour déterminer les concentrations à l'équilibre.

ETUDE EXPERIMENTALE

1.5.2- Démarche expérimentale

Le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions dans des erlenmeyers de 50ml.
- l'introduction du support (CP) dans les différents erlenmeyers.
- La mise en agitation (200 tour/min) à température ambiante.
- Les prélèvements effectués aux temps de réactions voulus en utilisant du papier filtre qui permet la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/ visible (le bleu de méthylène et l'acide picrique)
- L'analyse du filtrat par UPLC pour le phénol et le toluène.

1.6- Mode d'analyse

1.6.1- Effet du temps de contact

Nous avons examiné l'effet du temps d'agitation sur le phénomène d'adsorption. Cette étude a été réalisée en prélevant 25ml d'une solution de bleu de méthylène (150mg/L), 10ml d phénol (10mg/L) et du toluène (1000mg/L) et 20ml d'acide picrique (10mg/l) avec 0.1g de la biomasse *Claviceps purpurea* pour différents intervalles de temps.

1.6.2- Effet du pH et de la température

L'effet du pH et de la température ont été effectués pour le bleu de méthylène en mélangeant 25ml du colorant avec 0.1g de *Claviceps purpurea* pendant 30min.

Les mesures du pH (plus précisément les ajustements) des différentes solutions du bleu de méthylène ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type «HANNA, HI 8521». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10.

La température a été mesurée par simple lecture sur un thermomètre de laboratoire.

ETUDE EXPERIMENTALE

1.6.3- Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale a été étudié pour le bleu de méthylène (de 150mg/L à 1000mg/L), pour le phénol (de 0.01g/L à 1g/L) et pour l'acide picrique (de 10mg/L à 100mg/L) avec 0.1g de *Claviceps purpurea*.

1.6.4- Effet de la masse de l'adsorbant (rapport S/L)

L'effet de la masse de *claviceps purpurea* ajoutée a été mis en évidence en variant la masse de cette dernière. Pour le bleu de méthylène (150mg/L, 25ml) la masse de l'adsorbant a été de 0.001g à 0.2g pour le phénol (1g/L, 10ml) la masse a été variée en allant de 0.01g à 0.18 g et enfin pour l'acide picrique (10 mg/L, 20ml) la masse a été de 0.01g à 0.1g

1.7- Etude cinétique :

L'étude cinétique a été réalisé pour trois concentration différentes de bleu de méthylène ; 150, 350 et 550mg/L respectivement et ceci en mélangeant 25ml de la solution de BM avec 0.1g de CP à 25°C et a pH normal (6.6). Nous avons effectué des prélèvements à différentes intervalles de temps. Après filtrations, la concentration du BM résiduaire a été déterminée par spectrophotométrie.

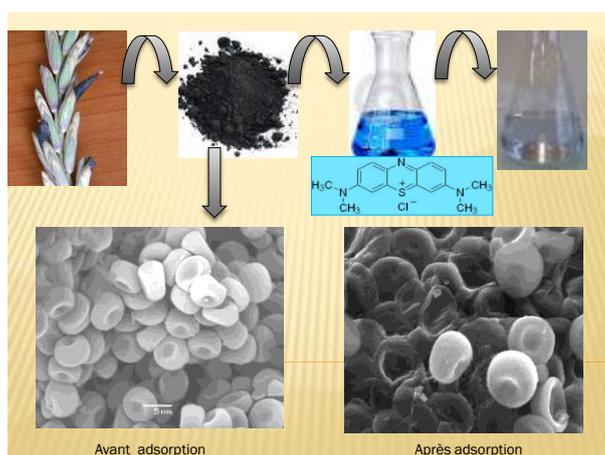


Figure I.2- représentation graphique du protocole utilisé.

ETUDE EXPERIMENTALE

I.8- Matériels utilisés

I.8.1- Examen morphologique de *claviceps purpurea*

L'étude morphologique du *claviceps purpurea* a été effectuée par SEM (scanning electron microscopy JEOL JSM-5600LV) et cela avant et après adsorption.

I.8.2- Analyse par spectrophotométrie UV/visible

L'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions du bleu de méthylène et de l'acide picrique, pour les différentes réactions, ont été suivies par spectrophotométrie. Dans ces conditions, le spectrophotomètre est du type «Helios». Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1cm.

I.8.3- Analyse par UPLC :

Les analyses de chromatographie liquide pour le phénol et le toluène ont été réalisées sur une HPLC Agilent Technology série 1200 (Université de Bordeaux 2, France) comprenant un injecteur automatique, une pompe binaire, un compartiment à colonnes thermostaté et un détecteur à barrette d'iodes (DAD), figure I.3.

Les composés ont été séparés à l'aide d'une colonne AGILENT Eclipse-XDB-C₁₈ (5μm ; 4.6x150mm) en phase inverse.

ETUDE EXPERIMENTALE

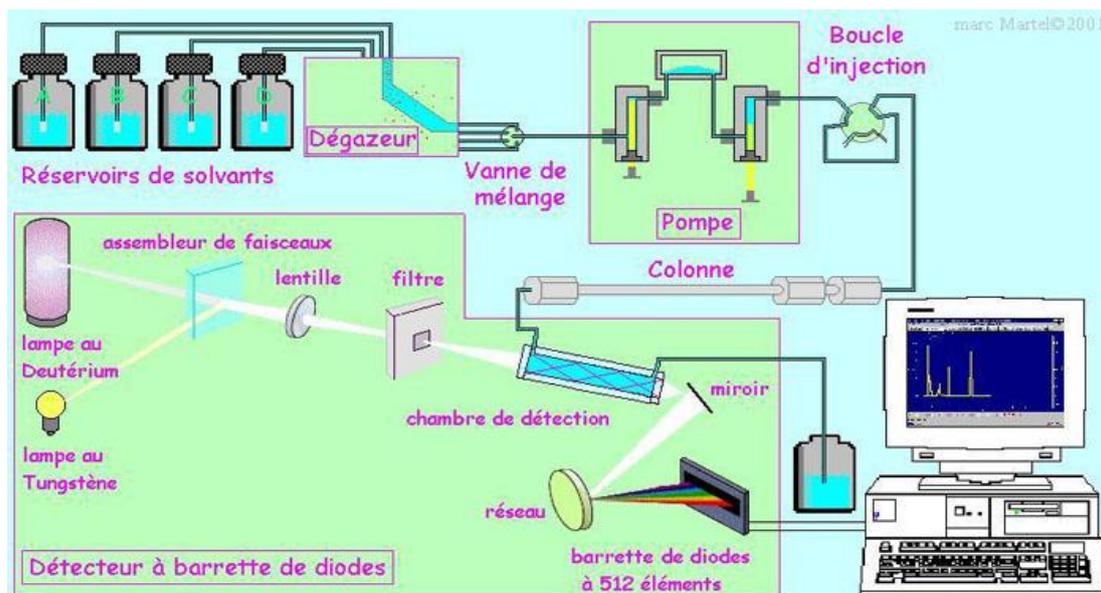


Figure I.3 ; Schéma de principe d'une HPLC couplée à un DAD [106].

- Gradient d'élution

Un mélange binaire de solvants (A / B : eau/ Acétonitrile) a été utilisé selon le gradient représenté dans le tableau II-2 (pour le phénol et le toluène):

Tableau I.2: Gradient UPLC utilisé pour l'analyse des filtrats après adsorption.

T (min)	% B
0	5
3	5
25	20
26	100
35	100
36	5
45	5
46	5

- Préparation des échantillons et Injection

Tous les échantillons ont été préparés de la même manière (partie II-6) après adsorption et filtration un volume de 500 μ L a été prélevé et placés dans des cupules pour UPLC, l'injection est automatique et elle est de 15 μ L pour un temps de 46min.

ETUDE EXPERIMENTALE

Les chromatogrammes sont enregistrés automatiquement sur l'ordinateur lié à UPLC en format PDF.

1.9- Détection du phénol avec la méthode spectrophotométrique du 4-amino-antipyrine

(Indice phénol)

1.9.1- Principe

Les phénols donnent avec l'amino-4-antipyrine en milieu alcalin et en présence de ferricyanure de potassium, une coloration extractible par le chloroforme, susceptible d'un dosage spectrométrique.

1.9.2- Prélèvement des solutions étalons

On effectue le prélèvement en flacons de verre contenant la solution de sulfate de cuivre à 100 g/L à raison de 10 mL/L d'échantillon, puis on ajuste à $pH = 4$ avec une solution d'acide phosphorique au 1/10 en présence de méthyle orange. On conserve le prélèvement à l'obscurité et au réfrigérateur à 4 °C.

1.9.3- Réactifs

- Eau déionisée ou ultra-pure exempte de phénol et de chlore
- Solution de sulfate de cuivre à 100 g/L.
- Solution d'acide phosphorique au 1/10.
- Solution tampon pH 9,5
- chlorure d'ammonium 34 g
- tartrate double de sodium et de potassium 200 g
- hydroxyde d'ammonium ($d = 0,92$) 285 mL
- eau ultra-pure ou déionisée *q.s.p.* 1 000 mL
- Solution d'amino-4-antipyrine : préparée en ajoutant à 2 g d'amino-4-antipyrine 100 mL d'eau ultra-pure ou déionisée.

ETUDE EXPERIMENTALE

- Solution de ferricyanure de potassium préparée en ajoutant à 8 g de ferricyanure de potassium 100 mL d'eau ultra-pure ou
- Chloroforme.
- Solution mère étalon de phénol à 1 g/L, préparée en ajoutant 1 000 mL d'eau ultra-pure ou déionisée.

On peut conserver cette solution 1 mois à l'obscurité et à 4 °C.

- Solution fille étalon de phénol à 10 mg/L obtenue en diluant la solution mère au 1/100.
- Solution fille étalon de phénol à 1 mg/L obtenue par dilution de la solution précédente au 1/10.

1.9.4- Distillation préalable

On introduit dans le ballon de l'appareil à distiller 500 mL d'échantillon traité au préalable pour conservation, on vérifie que le $pH = 4$. On adapte le réfrigérant et on distille à une cadence de 8 à 10 mL par minute en recueillant le distillat dans une fiole jaugée de 500 mL. On arrête la distillation lorsque le volume recueilli est de 450 mL. Après refroidissement, on ajoute 50 mL d'eau puis on poursuit la distillation jusqu'à obtention de 500 mL.

1.9.5- Établissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de béchers de 150 mL numérotés, on introduit successivement :

Numéro des béchers	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution étalon à 10 mg/L (mL)	0	2,5	5	10	15	20	25
Eau ultra-pure ou déionisée (mL)	50	47,5	45	40	35	30	25
Solution tampon (mL)	2	2	2	2	2	2	2
Solution d' amino-4-antipyrine (mL)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Solution de ferricyanure de potassium (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Correspondance en mg/L de phénol	0	0,5	1	2	3	4	5

ETUDE EXPERIMENTALE

On attend 5 min à la température ambiante. On effectue les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 510 nm. On tient compte de la valeur lue pour le témoin et on trace la courbe d'étalonnage.

I.9.6 - Mode opératoire :

On prélève 50 mL de distillat, on les introduit dans un bécher et on poursuit comme pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. On effectue les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 510 nm.

I.10- Détermination du Nitrite dans l'eau de l'oued :

Pour déterminer la concentration des nitrites dans l'eau de l'oued, nous avons prélevé un échantillon d'eau de 25 mL qu'on a ajouté 1 mL de NED (le NED est un colorant qui en présence des nitrites devient rose) et 1 mL d'acide sulfamique à 1%.

Après un temps d'attente de 10 min nous effectuons la lecture de la densité optique au spectrophotomètre UV/Visible à 543nm et de là nous pouvons calculer la concentration des nitrites dans l'eau de l'oued.

CHAPITRE II

ELIMINATION DU BLEU DE
METHYLENE PAR ADSORPTION
SUR LE *CLAVICEPS PURPUREA*

CHAPITRE II

ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR

ADSORPTION SUR LE *CLAVICEPS PURPUREA*

II.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène sur le *Claviceps purpurea*. Pour cela, nous avons déterminé successivement :

- Le temps de contact essentiel à l'établissement de l'équilibre ou de saturation du support (adsorbant).
- L'influence de différents paramètres tels que la température, le pH, la concentration initiale du substrat et le rapport S/L, (S=adsorbant, L=adsorbant). Ce qui permettra de bien situer l'efficacité du support par rapport à ces paramètres.
- Les cinétiques nous permettront de déterminer d'une part, les constantes de vitesse d'adsorption et d'autre part, les constantes de diffusion intraparticulaires du colorant.

II.2- Etude paramétrique de l'adsorption

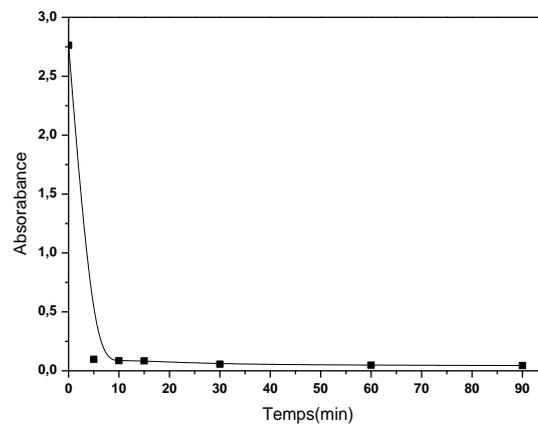
II.2.1- Etude du temps de contact

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le *Claviceps purpurea*, engage de toute évidence la détermination du temps de contact, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat. Ainsi la détermination du temps d'équilibre du colorant, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du

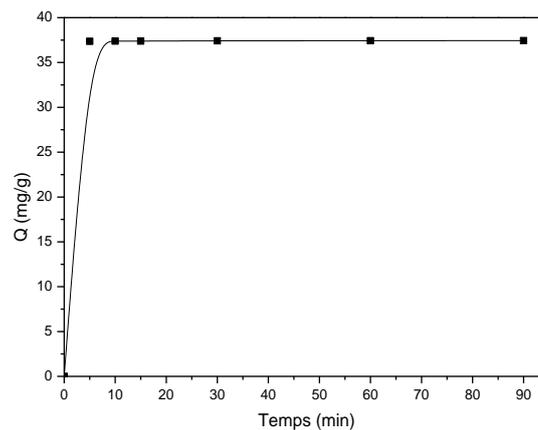
ETUDE EXPERIMENTALE

type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches. Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que :

- Le temps de contact pour le bleu de méthylène est de 30 minutes et correspond à une élimination quasi totale de ce colorant, soit 99% environ. Ce qui démontre donc la forte affinité (ou fortes interactions de Van Der Waal) de ce substrat pour ce support. Ceci est très bien illustré par les figures II.1a et II.1b où le taux d'adsorption maximum est rapidement atteint pour devenir ensuite constant avec formation d'un palier.



(a)



(b)

Figure II.1 : Variation de l'adsorption du bleu de méthylène 150mg/L en fonction du temps de contact :

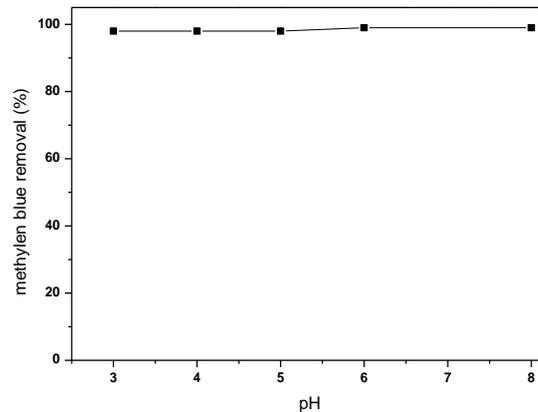
(a) : Variation de la DO en fonction du temps de contact.

ETUDE EXPERIMENTALE

(b) : Variation de la quantité d'adsorption (Q) en fonction du temps de contact.

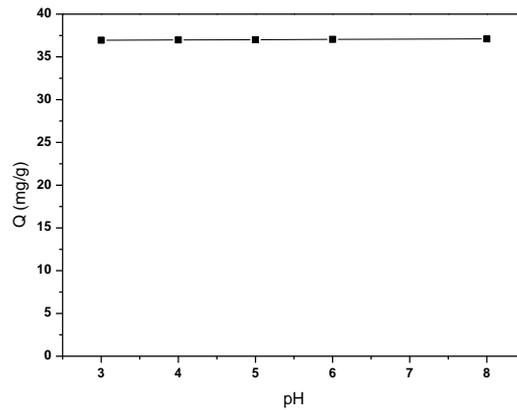
II.2.2- Influence du pH

L'influence de ce facteur sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée expérimentalement. Les résultats observés sur les figures II.2a et II.2b montrent que le changement du pH n'a pas un impact direct sur le phénomène d'adsorption, en effet la capacité maximale et la vitesse de rétention n'ont pas subi de variations importantes, que ce soit en environnement basique ou acide. Ce qui montre d'une part, que le processus de fixation ne procède pas par une réaction d'échange malgré la présence de groupement $-COOH$ et que, d'autre part, il n'y a pas de compétition entre les ions H^+ et les cations du colorant pour les sites d'adsorption du support.



(a)

ETUDE EXPERIMENTALE



(b)

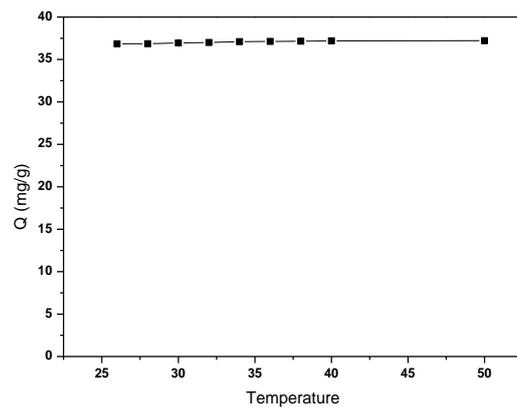
Figure II.2 : Variation de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction du pH.

(a) : Pourcentage d'adsorption en fonction du pH.

(b) Variation de la quantité d'adsorption en fonction du pH.

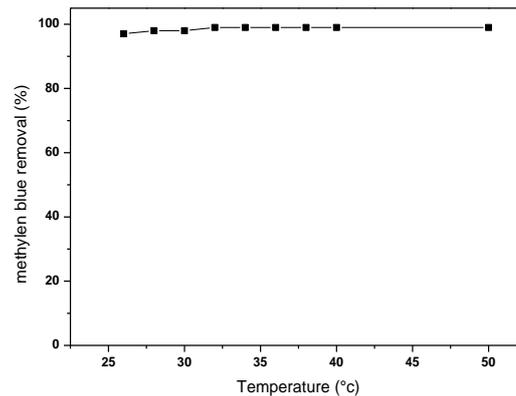
II.2-3- Influence de la température

Les figures II.3a et II.3b montrent que la température n'est pas un facteur qui influence l'adsorption. En effet nous remarquons qu'il n'y a aucun changement notable au cours de l'expérience.



(a)

ETUDE EXPERIMENTALE



(b)

Figure III.3 : Variation de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la température.

(a) : Pourcentage d'adsorption en fonction de la température.

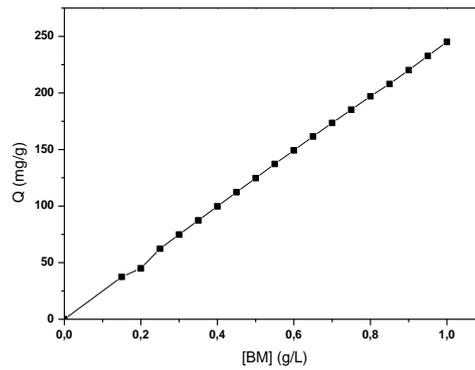
(b) : Variation de la quantité d'adsorption en fonction de la température.

II.2.4- Influence de la concentration initiale

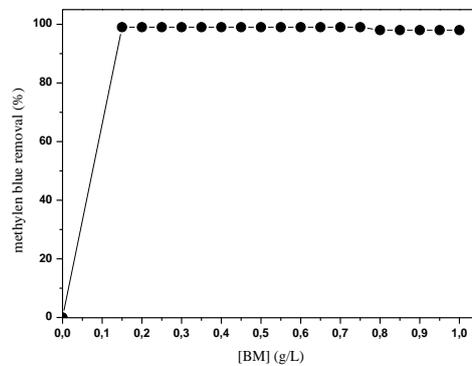
La figure III.4a montre l'influence de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption (la masse du support étant fixe 0.1g). On constate que celle-ci croît en même temps que la concentration pour le substrat, l'absence de palier indique qu'il n'y a pas de formation de monocouches et donc pas de saturation rapide du support suite à une bonne diffusion des molécules du bleu de méthylène dans les sites d'adsorption.

La figure II.4b montre le pourcentage d'adsorption celle-ci confirme la figure II.4a en effet le pourcentage d'adsorption est toujours de 99% jusqu'à 0.7g/L puis il diminue à 98% pour 0.8g/L. Cela prouve la bonne propagation des molécules du colorant dans les cavités du support.

ETUDE EXPERIMENTALE



(a)



(b)

Figure II.4 : Influence de la concentration initiale.

(a) : Variation de la quantité d'adsorption en fonction de la concentration initiale en BM.

(b) : Pourcentage d'adsorption en fonction de la concentration initiale en BM.

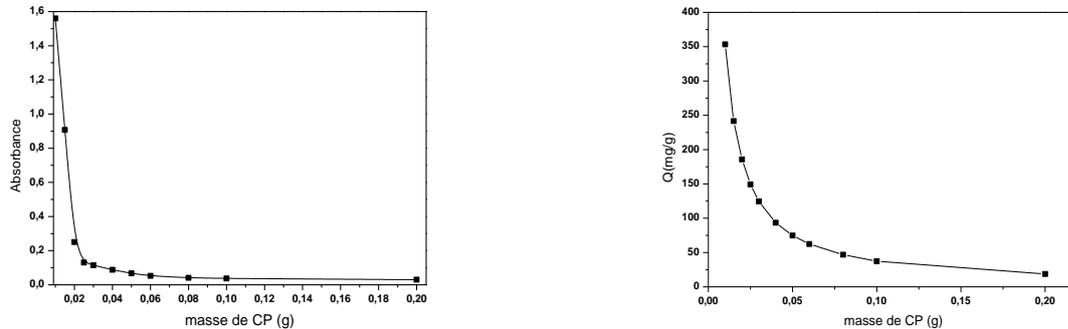
II.2.5- Influence du rapport S/L

Les figures II.5a, II.5b et II.6 montrent que l'augmentation de la masse du support a entraîné une diminution sensible de l'absorbance. Ce fait pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité de sites de fixation.

La figure II.6 montre que le pourcentage d'adsorption est d'environ 43% pour 0.01g de CP ajouté et atteint 95% d'élimination à seulement 0.025g de matière ajoutée et pour 0.08g de champignon nous avons eu 99% d'adsorption. Cela prouve l'efficacité de ce champignon à

ETUDE EXPERIMENTALE

adsorbé les colorants et lui donne un caractère de dépolluant quand il est présent dans son environnement naturel.



(a) : Variation de la DO en fonction de la masse du CP (b) : Variation de la quantité d'adsorption en fonction de la masse initiale en CP

Figure II.5 : Influence du rapport S/L sur l'adsorption du BM sur le CP.

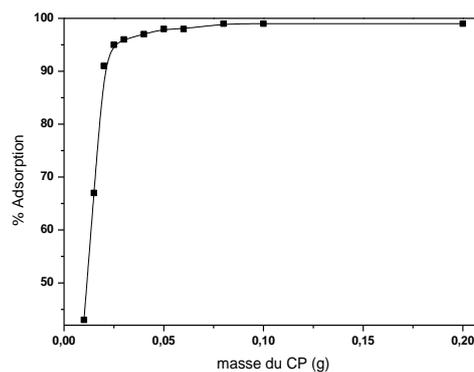


Figure II.6 : Pourcentage d'adsorption.

II.3- Etude des adsorptions isothermes

Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle fondamental dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène (figure II.7).

ETUDE EXPERIMENTALE

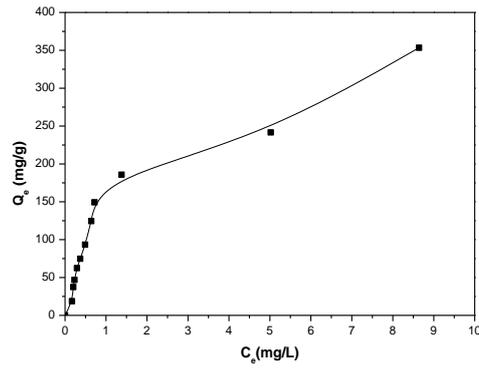


Figure II.7 : Isotherme d'adsorption pour le bleu de méthylène.

En raison de leur aisance, les modèles cinétiques, le plus généralement, utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich. Les figures II.8 et II.9, représentent les modèles linéaires du bleu de méthylène.

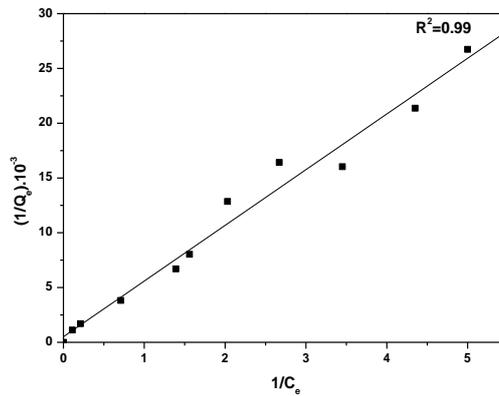


Figure II.8 : Modèle linéaire de LANGMUIR pour le BM.

ETUDE EXPERIMENTALE

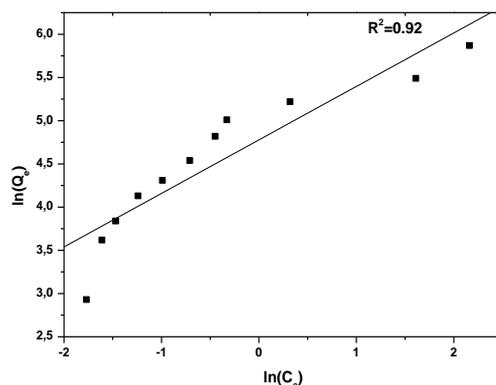


Figure II.9 : Modèle linéaire de FREUNDLICH pour le BM.

Les allures obtenues dévoilent que le processus d'adsorption du bleu de méthylène pourrait se produire particulièrement en monocouche. Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont résumés dans le tableau II.1:

Tableau II.1 : paramètres Q_0 , a , n et k_f d'adsorption du Bleu de méthylène sur le *Claviceps purpurea*.

Modèles	Equations	Q_0 (mg/g)	a (L/mg)	n et k_f (mg/g)	Coefficient de corrélation
Langmuir	$Q = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e}$ $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 a C_e} + \frac{1}{Q_0}$	241.6	0.24	-	0.99
Freundlich	$Q_e = k C_e^{1/n}$ $\ln Q_e = \frac{\ln k}{n} + 1 \ln C_e$	-	-	$n = 1.36$ $k_f = 353.4$	0.92

D'après les résultats acquis, on peut déduire que le bleu de méthylène est mieux représenté par le modèle de Langmuir. Il est intéressant de noter qu'indépendamment de la concentration initiale utilisée pour le substrat, le bleu de méthylène possède une structure cationique, et s'adsorbe plus facilement. Ce fait est confirmé par la valeur de capacité maximale de rétention qui est de l'ordre de 241.6 mg/g ; pour un temps d'équilibre de 30 minutes et de concentration 150mg/L.

ETUDE EXPERIMENTALE

II.4. Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène.

Il a été rapporté dans la bibliographie que la chimisorption est un processus fréquent dans l'adsorption des colorants sur les biosorbants [53,54,55].

La réaction se passe entre les groupements fonctionnels de la surface du biosorbant et les ions du colorant basique portant une charge positive en solution aqueuse, à travers la complexation ou l'échange cationique avec les charges négatives de la surface de l'adsorbant. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse. Cette hypothèse n'empêche pas d'envisager d'autres processus régissant l'interaction entre les molécules du colorant et l'adsorbant, qui pourraient se dérouler simultanément en faisant intervenir le transport du colorant à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intra particulaire [53].

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les modèles cinétiques d'adsorption les plus cités dans la littérature sont :

II.4.1-Cinétique du pseudo-premier ordre:

Le pseudo-premier ordre est exprimé par l'équation de Lagergren [85]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (1)$$

Avec Q_t et Q_e : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre.

k_1 : constante de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre.

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ vs. T (Figure II.10). Les valeurs des quantités adsorbées par grammes d'adsorbants (Q_e), les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont présentés sur le tableau II-2. Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles et comprises entre -0,9283 et -0,96004. Le calcul de Q_e pour les trois concentrations montre que les quantités de colorant adsorbées sont plutôt faibles par

ETUDE EXPERIMENTALE

rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du bleu de méthylène n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

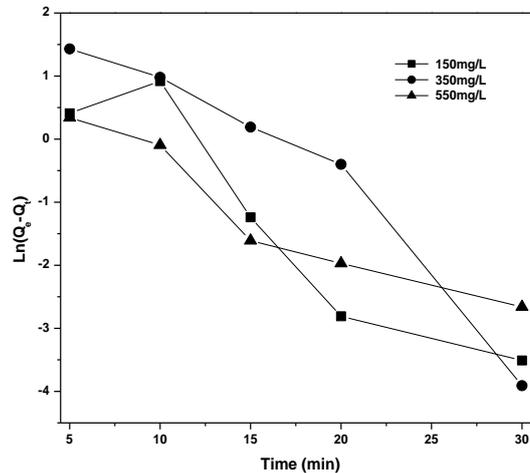


Figure II.10 : Cinétique d'adsorption de LAGERGREN du BM.

II.4.2- cinétique du pseudo-second ordre :

Le pseudo-second ordre exprimé par l'équation [82,83] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2)$$

Avec Q_t et Q_e : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre.

k_2 : constante de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-second ordre.

La constante k_2 peut être déterminée en traçant la droite : t / Q_t vs t

La figure (II.11) montre l'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du bleu de méthylène. Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont présentés sur le tableau (II.2). Au vu de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante k_2 diminue. Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-

ETUDE EXPERIMENTALE

premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre Q_e sont de l'ordre de 37, 86 et 136 mg/g respectivement pour les concentrations 150, 350 et 550 mg/L et sont très proches des valeurs trouvées expérimentalement et qui sont de l'ordre de 37,37 ; 87,33 et 137,22mg/g.

Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

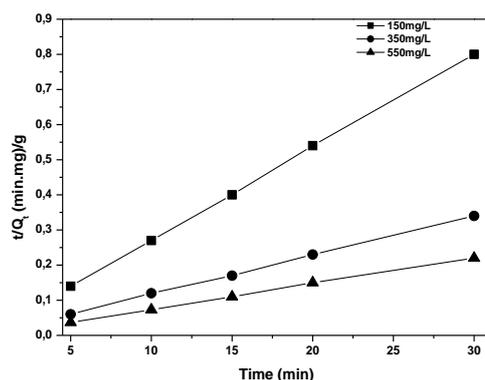


Figure II.11 : Cinétique d'adsorption pseudo-seconde ordre du BM.

II.4.3- Équation d'Elovich :

L'équation Elovich est exprimée en [83] :

$$Q_t = A + B \ln t \quad (3)$$

Où A et B sont les constantes Elovich qui représentent respectivement la vitesse initiale de sorption (mg/g.min) et la constante de désorption (g/mg).

Ce modèle est utilisé avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [84] La forme linéaire de cette équation [166] dépend des constantes A et B, qui ont été calculés à partir des graphes de Q_t en fonction de $\ln(t)$ (Tableau II.2).

Le tracé linéaire de l'équation d'Elovich, pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le *Claviceps purpurea*, est représenté par la Figure II.12.

ETUDE EXPERIMENTALE

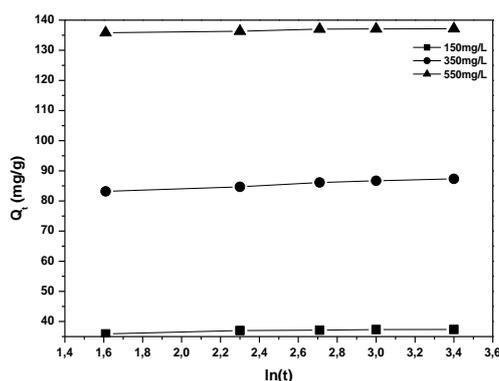


Figure II.12 : Représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du BM.

Tableau II.2-Constantes de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur le *claviceps purpurea*:

C ₀ mg/L	Pseudo premier-ordre			Pseudo second-ordre			Equation d'Elovich		
	K ₁ min ⁻¹	Q _e mg/g	R ²	K ₂ L.mg ⁻¹ .min ⁻¹	Q _e mg/g	R ²	A	B	R ²
150	0,71205	120,52	-0,9283	0,00736	36,96	0,99994	34,805	0,82044	0,92524
350	1,74514	75,82	-0,96004	0,00245	85,87	0,99978	79,32655	2,4107	0,99243
550	0,82005	22,35	-0,9529	0,00311	135,87	0,99980	134,55104	0,81604	0,95546

II.5-Processus de diffusion

Le transfert d'un soluté (le colorant dans notre cas) d'une phase aqueuse vers une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées.

- La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide.

- La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe).

ETUDE EXPERIMENTALE

- La troisième concerne la diffusion intraparticulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs du colorant. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption.

II.5.1- Processus de diffusion externe

La diffusion externe, est souvent donnée par l'expression :

$$\frac{-dC}{dt} = k \left(\frac{a}{v} \right) \cdot (C_e - C_t) \quad (4)$$

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en solution;

a : aire de l'interface solide/liquide;

V : volume de solution.

La forme intégrée est :

$$\ln \left[\frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e} \right] = k \left(\frac{a}{v} \right) \cdot t = k' \cdot t \quad (5)$$

Le tracé de $\ln \left[\frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e} \right]$ en fonction du temps de réaction t devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction. La figure II.13 présente les tracés de ce modèle pour les trois concentrations utilisées en colorant (150, 350 et 550 mg/L). Les valeurs de la constante de diffusion externe k' , ainsi que celles de R^2 (0.92), ne reflètent pas une bonne corrélation. À partir de la figure II.13, il est facile de constater que la diffusion externe du colorant entre les particules de l'adsorbant ne représente pas une étape déterminante dans le processus d'adsorption; les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur l'équation de ce modèle (les valeurs de R^2 ne sont pas très élevées), en plus les droites ne passent pas par l'origine. La réaction de surface de pseudo-second ordre, plus rapide, devrait l'emporter sur la diffusion externe aux alentours des particules de l'adsorbant.

ETUDE EXPERIMENTALE

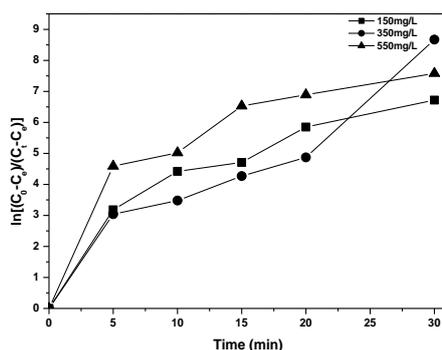


Figure II.13 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du BM.

II.5.2- Processus de diffusion intra-particulaire

Conformément aux travaux de SRIVASTAVA et al. (2006) [85], l'expression cinétique de diffusion intraparticulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (6)$$

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

C : constante.

La figure II.14 présente les tracés de ce modèle pour les trois concentrations utilisées en colorant (150, 350 et 550 mg/L). Les valeurs de la constante de diffusion externe k_{id} , ainsi que celles de R^2 sont données sur le tableau II.3. À partir de la figure II.14, il est aisé de voir que la diffusion intraparticulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption du bleu de méthylène sur le CP.

La réaction chimique de surface, commence dès les premières minutes de contact. Les valeurs expérimentales s'alignent avec le model du pseudo-second ordre avec des coefficients de régression R^2 très élevés, indiquant que le processus de diffusion intraparticulaire reste l'étape la plus déterminante dans l'adsorption du colorant sur la plante, puisqu'il peut être considéré comme étape limitative qui contrôle le taux de transfert du colorant à chaque instant t .

ETUDE EXPERIMENTALE

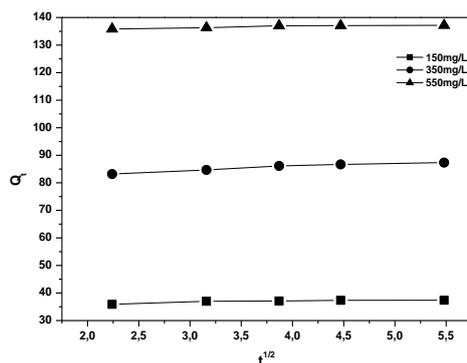


Figure II.14 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM

Tableau II.3- Paramètres pour le processus intra particulaire

C_0 (mg.L ⁻¹)	k_{id} (m.L ⁻¹ .min ^{-0.5})	C	R ²
150	0.42579	35.3052	0.9598
350	1.3119	80.56	0.9712
550	0.43548	135.002	0.9658

II.6- Paramètres thermodynamiques

A partir de la figure II.15, nous remarquons que le taux de rétention du colorant sur l'adsorbant diminue avec l'augmentation de la température du réacteur. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [86] :

$$k_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln k_d \quad (8)$$

$$\ln k_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (9)$$

Où :

ETUDE EXPERIMENTALE

K_d : constante de distribution;

R : constante des gaz parfaits [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]

T : température absolue [K].

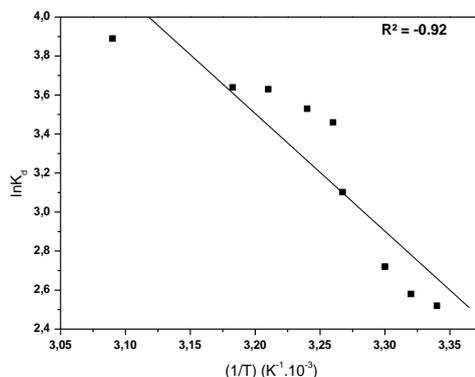


Figure II.15 : Etude thermodynamique de l'adsorption du BM

Le tableau II.4 donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard, extrapolées à partir de la droite $\ln K_d$ vs $1/T$. Les valeurs négatives des deux paramètres ΔH et ΔG indiquent que la réaction est exothermique, spontanée, et que la valeur positive de ΔS montre que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution et qu'il y a une bonne affinité entre l'adsorbant et le colorant [87].

Tableau II.4 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Bleu de methylene sur le *Claviceps purpurea*

$\ln K_d$	T (K)	ΔS ($J \cdot mol^{-1}$)	ΔH ($KJ \cdot mol^{-1}$)	ΔG ($KJ \cdot mol^{-1}$)	R^2
2.52	299	308.22	-157.78	-6.18	-0.92
2.72	303			-6.76	
3.72	313			-9.55	
3.89	323			-10.30	

Les valeurs de ΔG sont $\leq -4.7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indiquent que l'adsorption du bleu de methylene sur le *Claviceps purpurea* est de nature physique [87]. Le rapprochement des molécules de la phase

ETUDE EXPERIMENTALE

solide, à travers les canaux des fibres, crée donc une distribution plus organisée. Par ailleurs, la valeur élevée de l'enthalpie standard (-157.78 kJ•mol⁻¹) indique de manière claire qu'il s'agit bien d'une chimisorption.

II.7- La surface spécifique

La surface spécifique est l'une des caractéristiques primordiales des sols et des sédiments, elle a été utilisée pour interpréter des caractéristiques physiques telles que les potentiels de rétrécissement, gonflement [88,89] et la susceptibilité au gel.

La surface spécifique déterminée à partir de méthodes d'adsorption peut aussi être utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols [90] et la capacité de rétention d'eau [91].

Par définition, la surface spécifique (S_s) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m²/g :

$$S_s = \frac{A_s}{M} \left(m^2/g \right) \quad (10)$$

$$S_s = 2.47.10^{29} \text{ m}^2/\text{g}$$

II.8- Comparaison de l'efficacité du champignon CP avec du charbon actif Merck et d'autres adsorbants à faible cout

Comme on peut le voir à la figure II.16, les pourcentages d'adsorption du BM par le CP et le charbon actif commercial (CAC) sont presque identiques pour les mêmes conditions expérimentales (pH normal et température ambiante, CMB = 150 g.L⁻¹). En effet, le pourcentage de l'élimination du BM est de 98% pour 0,05 g et l'adsorption maximale (100 %) est obtenue pour une charge de 0,2 g des deux charges d'adsorbants.

ETUDE EXPERIMENTALE

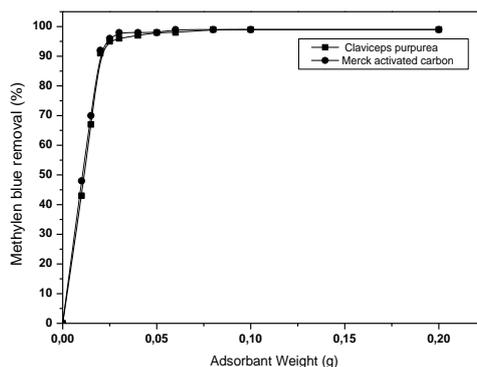


Figure II.16 : Comparaison de l'élimination du bleu de méthyle à l'aide de CP et de charbon actif Commercial.

D'autre part, la valeur de la capacité d'adsorption pour le champignon CP était supérieure à celle de nombreux adsorbants à faible coût utilisés pour l'élimination du BM (Tableau II.5).

Tableau II.5: Comparaison de la capacité d'adsorption du champignon CP à d'autres adsorbants à faible coût, [92]

Adsorbant	$k(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
<i>Champignon Claviceps purpurea</i>	241.5
Fibre de palmier	217.95
Paille de riz modifiée	208.33
Pelures de fèves	192.72
poudre de feuille de plante : Gulmohar (<i>Delonix regia</i>)	186.22
Coquille de ricin	158.73
Sciure de cèdre	142.36
Coque graine de citrouille	141.92
Sciure	133.87
Feuilles de goyave traitées chimiquement	133.33
Sciure de meranti	120.48
Tige d'ananas	119.05
Coque d'arachide déshydratée	108.6
Coquille de noix de coco	99
Coques de café	90.1
Parthenium hysterophorus traité par l'acide phosphorique	88.49
Écorce de bois de teck	84
Peler d'ail	82.64

ETUDE EXPERIMENTALE

D'après le tableau II.5 nous pouvons dire encore une fois que le champignon *Claviceps purpurea* a une capacité d'adsorption très élevée et similaire à celle des charbons actifs commercial.

II.9- Conclusions

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis de montrer que :

- 1- Le bleu de méthylène (150 mg/L) s'adsorbe très facilement sur le *Claviceps purpurea* avec un temps de contact de 30 minutes lequel correspond à 99% de rétention. Ce qui lui confère une très forte affinité vis-à-vis de ce support.
- 2- L'effet du pH, de la température, et de la concentration initiale n'ont pas affecté la capacité et la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène. On peut donc conclure à l'absence quasi totale de l'adsorption compétitive dans ces conditions
- 3- L'effet du rapport S/L a eu une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention de ce colorant.
- 4- Les isothermes d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le *Claviceps purpurea* sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.
- 5- L'étude de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.
- 6- Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption de ce colorant sur le champignon est un processus spontané et exothermique.

CHAPITRE III

DETECTION ET ELIMINATION DU

PHENOL DANS LES EAUX DE

RIVIERES PAR LE CLAVICEPS

CHAPITRE III

DETECTION ET ELIMINATION DU PHENOL DANS LES

EAUX DE RIVIERES PAR LE *CLAVICEPS PURPUREA*

III.1- Introduction

La décontamination de l'eau est l'une des préoccupations les plus importantes des chercheurs en sciences de l'environnement. Parmi ces contaminants, les composés organiques sont les plus difficiles à éliminer. En particulier, le phénol considéré comme une substance hautement toxique qui s'accumule dans l'environnement à des concentrations importantes.

Nous évaluerons dans cette partie les résultats correspondants à l'adsorption du phénol détecté dans les eaux de rivières sur le *Claviceps purpurea*.

III.2 - Détection du phénol dans l'eau de rivière et son élimination par *Claviceps purpurea*:

La présente étude est divisée en deux parties, la première concerne la détection du phénol et la détermination spectrophotométrique dans l'eau de rivière par la méthode antipyrine et la seconde partie traite l'élimination du phénol des échantillons d'eau de rivière par adsorption sur la plante *Claviceps purpurea*.

L'élimination du phénol a été révélée par HPLC couplée à un détecteur à barrette de diodes.

III.2.1- Détection du phénol avec la méthode spectrophotométrique 4-aminoantipyrine (Indice phenol) [93]:

Dans cette étude, une méthode simple et rapide a été développée pour la détection du phénol, un polluant organique provenant d'échantillons d'eau de rivière. Cette rivière comprend toutes les décharges urbaines et industrielles et les stations d'hydrocarbures de la wilaya de Constantine.

ETUDE EXPERIMENTALE

Le Ministère des ressources en eaux de la République Algérienne a fixé la limite de phénol à 0,5 µg/L. (décret exécutif n° 11-125 du 17 rabie ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine).

Du point de vue analytique, le terme de phénol englobe ce produit et ses homologues immédiatement supérieurs. Lorsque le dosage est globalisé (indice de phénol), le phénol étant employé comme étalon, le résultat obtenu correspond à la concentration minimale de composés phénoliques présents dans l'échantillon, car les groupements pouvant être fixés sur le noyau benzénique ont plutôt tendance à diminuer la sensibilité de la réaction colorée.

Étant donné la diversité des composés phénoliques, il est souvent très utile de pouvoir procéder à une chromatographie pour identifier le composé phénolique en cause. Les phénols susceptibles de se rencontrer dans les eaux sont généralement d'origine industrielle (chlorophénols, nitrophénols, alkylphénols...). Cependant, il faut se souvenir que la quantité de dérivés hydroxylés rejetés journallement par l'organisme humain (transformation du tryptophane en indoxyle et processus de détoxication) est évaluée de 200 à 300 mg. Ces phénols évoluent assez rapidement sous l'action bactérienne et en l'absence de toute pollution industrielle, ils permettent de déceler une pollution fécale récente.

Les solutions très diluées de phénol se décomposant très rapidement, les eaux doivent être analysées dans les 12 heures qui suivent le prélèvement ou être stabilisées par l'addition de 1 g de sulfate de cuivre par litre et acidifiées à $pH = 4$ avec de l'acide phosphorique. Dans ce dernier cas, les échantillons peuvent être conservés à 4°C pendant une semaine. La méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire à l' amino-4-antipyrine permet le dosage du phénol et des composés substitués en ortho et en méta mais non celui des composés substitués en para avec des groupes alkyl, aryl, benzoyle, nitro, nitroso, aldéhyde (exemple : paracrésols). Par contre les composés substitués en para avec des groupes carboxyl, méthoxyl, halogène pourront être dosés dans des conditions particulières de pH .

ETUDE EXPERIMENTALE

La méthode avec distillation préalable et extraction, demande plus de temps mais elle est sensible et particulièrement bien adaptée pour des teneurs inférieures à 1 mg/L.

Les méthodes par chromatographie liquide haute performance ou par chromatographie gazeuse permettent d'identifier et de doser rapidement plusieurs familles de composés phénoliques diversement substitués. Elles s'appliquent à tous les types d'eaux : potables, de surface, d'égouts, et permettent le dosage de certains polysubstitués avec une grande sensibilité et une bonne reproductibilité [94].

Pour une prise d'essai de 200 mL, la courbe donne directement la teneur en phénol exprimée en milligrammes par litre d'eau.

À partir de la courbe d'étalonnage (Figure III.1), la concentration en phénol est de 2,78 mg /L, ce qui est considéré comme une valeur très élevée et doit être réduite au un cinquième, au moins.

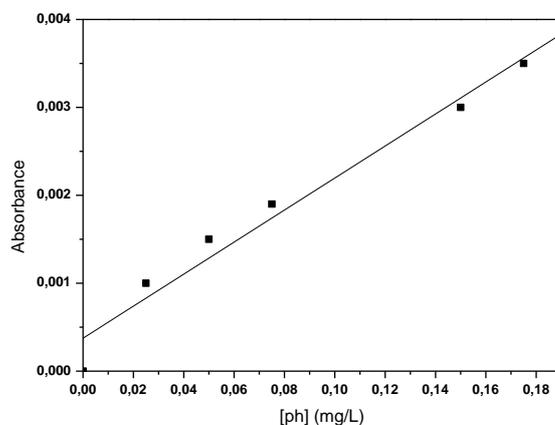


Figure III.1- courbe d'étalonnage pour l'indice de phénol.

III.2.2- Analyses HPLC de l'adsorbat

Après adsorption, les solutions ont été filtrées et analysées par un appareil de la série HPLC 1100 Agilent. L'analyse des données a été réalisée en utilisant un logiciel de chromatographie ChemStation. La séparation chromatographique a été réalisée sur un thermostat à 25°C. Le débit était typiquement de 1 mL.min⁻¹ et le volume d'injection était de 15 µL pour tous les

ETUDE EXPERIMENTALE

échantillons. L'eau et l'acétonitrile, tous deux modifiés avec de l'acide trifluoroacétique à 0,05%, ont été utilisés comme phases mobiles A et B, respectivement. L'élution en gradient était la suivante:

Temps (min)	%A	%B	Débit (mL/min)
0:00	100	00	1
02:00	100	00	1
06:00	85	15	1
35:00	50	50	1
40:00	50	50	1
45:00	00	100	1
47:00	00	100	1
57:00	100	00	1
60:00	100	00	1

La longueur d'onde sélectionnée pour l'étude de l'adsorption était de 286,4 nm (longueur d'onde maximale du phénol). La courbe d'étalonnage a été obtenue en traçant l'aire du pic en fonction de la concentration de la solution de phénol pur, après chaque adsorption, la concentration résiduelle est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.

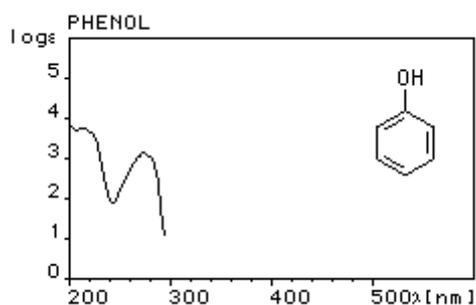


Figure III.2a : Spectre UV-Visible du phénol

ETUDE EXPERIMENTALE

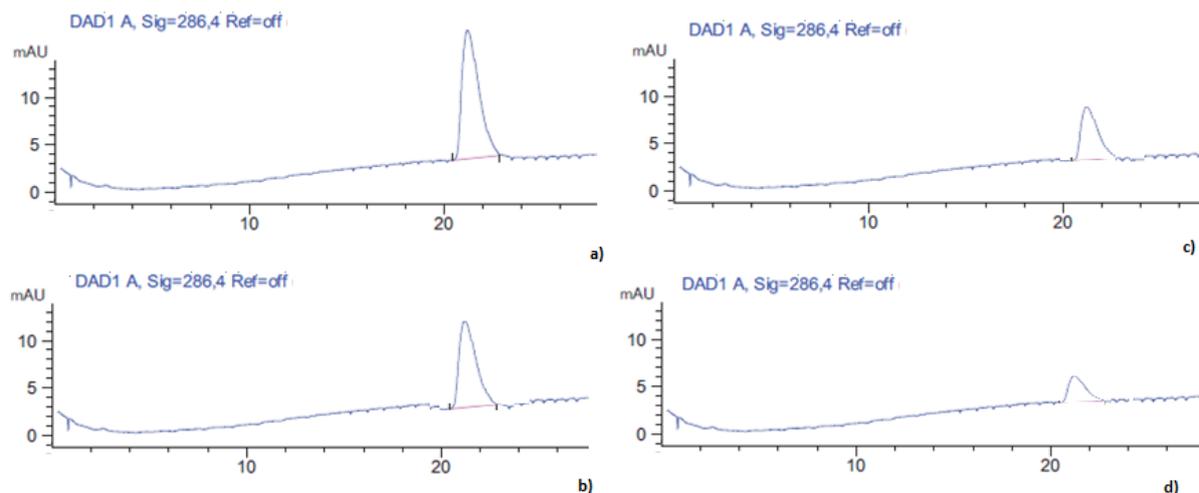


Figure III.2b: Chromatogrammes UPLC (volume injecté: 15 μ L) de :

a) Solution de phénol à une concentration de 1 g/L; **b)** filtrat de solution de phénol 1 g/L après adsorption avec 0,04 g de CP ajouté; **c)** filtrat de la solution de phénol 1 g/L après adsorption avec 0,08 g de CP ajouté; **d)** filtrat de la solution de phénol 1g/L après adsorption avec 0,15 g de CP ajouté.

Ces chromatogrammes montrent que l'absorbance du phénol diminue graduellement avec la quantité d'adsorbant utilisée. En effet, elle passe de quinze (15) mAU (milli-absorbance-unit) correspondant à une solution de phénol à une concentration de 1 g/L à environ 10 mAU pour un filtrat de solution de phénol (1 g/L) après adsorption avec 0,04 g de CP et à presque 7 mAU pour 0,08 g de CP à moins de (5) cinq mAU pour 0,15 g de CP ajouté. Il faut noter que l'intensité d'un pic en mAU est directement proportionnelle à la quantité de matière, en d'autres termes, la masse de l'analyte (ici phénol) diminue, avec la dose de l'adsorbant, ce défaut de masse indique que ce polluant est retenu par le biosorbant.

- **Courbe d'étalonnage du phénol :**

Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage pour le phénol (figure III.3).

ETUDE EXPERIMENTALE

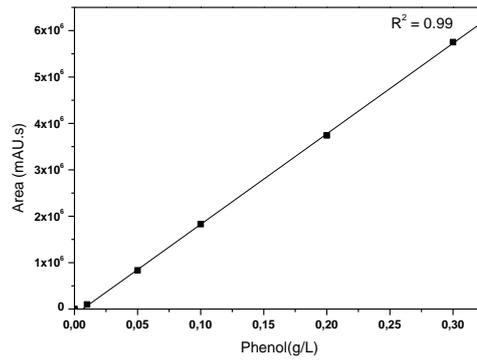


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du phénol

III.2.3- Effet du temps de contact :

Nous avons pu établir le temps de contact à partir d'une solution de phénol à 0.01g/L avec 0.1g de CP (Figure III-20) ainsi que le pourcentage d'adsorption pour ce dernier (Figure III.4).

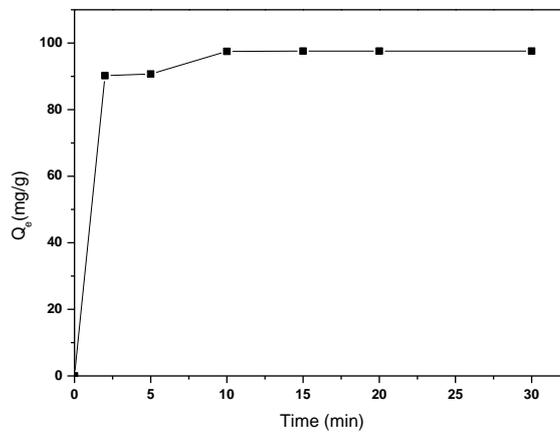


Figure III.4 : Effet du temps de contact pour le phénol,

(CP (0.1g), [phénol]= 0.01g/l).

ETUDE EXPERIMENTALE

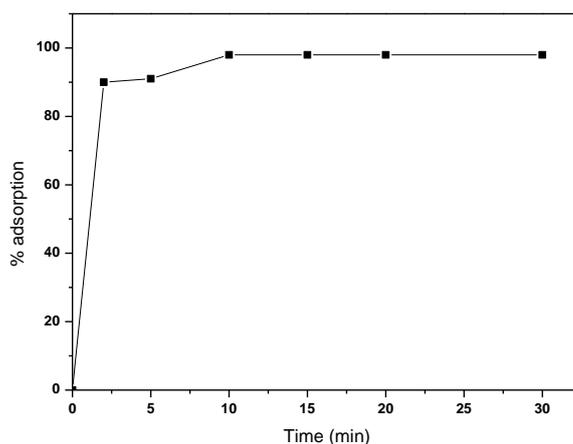


Figure III.5 : Pourcentage d'adsorption du phénol (CP (0.1g), [phénol]= 0.01g/l).

Les figures III.4 et III.5 montrent que l'adsorption est rapide de 2 à 10 min elle passe de 90% à 98% pour atteindre un palier à 15 min. Donc nous avons choisi 15 min comme temps nécessaire au processus d'adsorption.

III.2.4- Effet de la concentration initiale de l'adsorbant:

L'effet de la concentration initiale sur le processus d'adsorption a été étudié en faisant varier la masse de CP de 0,01 g à 0,2 g.

Les figures III.6 et III.7 représentent la variation de la quantité adsorbée en fonction de la masse du CP pour le phénol ainsi que le pourcentage d'adsorption pour ce dernier.

Ces figures montrent que l'augmentation de la masse du support a entraîné une diminution sensible de la concentration du substrat. Ce fait pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité de sites de fixation.

La figure III.7 montre le pourcentage d'adsorption pour le phénol qui est d'environ 53% pour 0.08g de CP ajouté et atteint 84% pour 0.12g et 98% pour 0.2g.

Cela prouve encore une fois l'efficacité de ce champignon à adsorber les produits organiques et lui donne un caractère de dépolluant quand il est présent dans son environnement naturel.

ETUDE EXPERIMENTALE

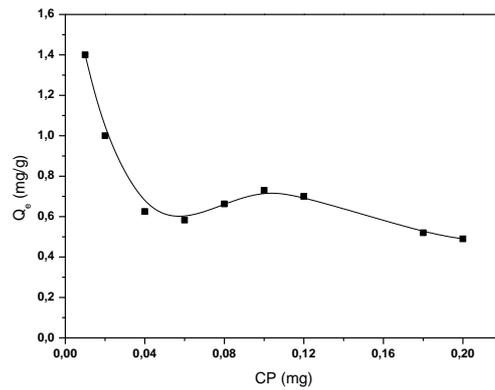


Figure III.6 : variation de la quantité adsorbée, [phénol]= 0. 1g/L.

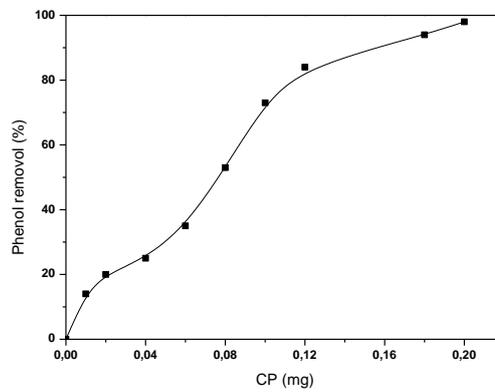


Figure III.7: pourcentage d'adsorption pour le phénol, [phénol]= 0. 1g/L.

III.2.5- Isothermes d'adsorptions :

En raison de leur aisance, les modèles cinétiques, les plus généralement, utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich. Les figures III.8 et III.9 représentent les modèles linéaires du phénol.

Les données cinétiques obtenues correspondent bien au modèle de Langmuir avec $R^2 = 0,995$.

ETUDE EXPERIMENTALE

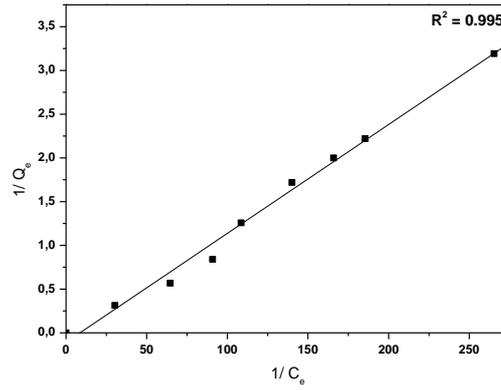


Figure III.8 : Isotherme de Langmuir.

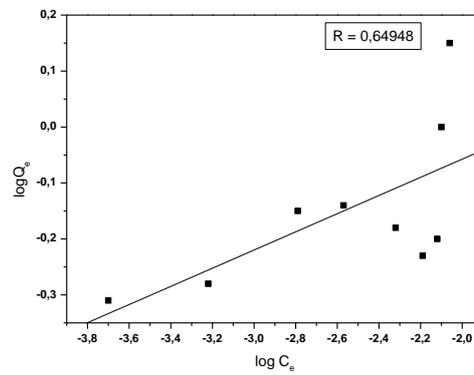


Figure III.9 : Isotherme de Freundlich

Tableau III.1 : paramètres Q_0 , a , n et k_f d'adsorption du phénol sur le *Claviceps purpurea*.

Modèles	Equations	Q_0 (mg/g)	a (L/mg)	n et k_f (mg/g)	Coefficient de corrélation
Langmuir	$Q = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e}$ $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 a C_e} + \frac{1}{Q_0}$	315.6	1.64	-	0.995
Freundlich	$Q_e = k C_e^{1/n}$ $\ln Q_e = \frac{\ln k}{n} + \frac{1}{n} \ln C_e$	-	-	$n = 0.27$ $k_f = 248.3$	0.65

ETUDE EXPERIMENTALE

III.3- Conclusion

- 1- L'adsorption du phénol (0.01) sur le *Claviceps Purpurea* atteint un pourcentage de 98% a 15 min d'agitation. ce qui prouve l'affinité qui existe entre l'adsorbant et le phénol.
- 2- L'étude de l'effet de la concentration initiale du *Claviceps Purpurea* a montré que le processus n'était que positif (98% de recouvrement pour 0.2g de CP).
- 3- Les isothermes d'adsorption du phénol su le *claviceps purpurea* sont décrites correctement par le model de Langmuir.

CHAPITRE IV

ADSORPTION DE L'ACIDE PICRIQUE

PAR LE CLAVICEPS PURPUREA.

CHAPITRE IV

ADSORPTION DE L'ACIDE PICRIQUE PAR LE *CLAVICEPS*

PURPUREA.

IV.1- Introduction

L'Acide Picrique est un solide cristallin jaune. Il est utilisé comme explosif puissant et oxydant fort dans les combustibles de fusées, les allumettes, les techniques de traitement du cuir, dans les méthodes de gravure de métaux, les batteries.

Il peut également servir comme teinture pour tissus ou pour colorer le verre.

Il était notamment utilisé dans les munitions :

- En cas de contact direct, l'Acide Picrique provoque une coloration jaunâtre des cheveux et de la peau qui était caractéristique des travailleurs des entreprises de munitions quand l'Acide Picrique y était utilisé comme explosif.
- Pendant la Seconde Guerre Mondiale, des marins de la US Navy qui avaient jeté l'ancre de leur navire dans un port japonais ont développé des hématuries (sang dans les urines). Ces troubles étaient certainement dus à l'eau qu'ils buvaient : elle provenait de la mer dans laquelle une grosse quantité de munitions contenant de l'Acide Picrique avait été déversée [107].

IV.2- Effet du temps de contact :

Nous avons examiné l'effet du temps d'agitation sur le phénomène d'adsorption, cette étude a été réalisée en prélevant 20ml d'une solution d'acide picrique à 10 mg/L avec 0.1g de CP pour différentes intervalles de temps qui vont de 2 min à 15min.

La figure IV.1 montre la variation d'adsorption de l'acide picrique en fonction du temps d'agitation.

ETUDE EXPERIMENTALE

A cet effet nous pouvons dire que le processus d'adsorption est instantané et atteint l'équilibre au bout de 8 min d'agitation. Donc pour plus de précision nous avons déterminé le temps de 10 min comme temps de contact nécessaire pour le phénomène d'adsorption.

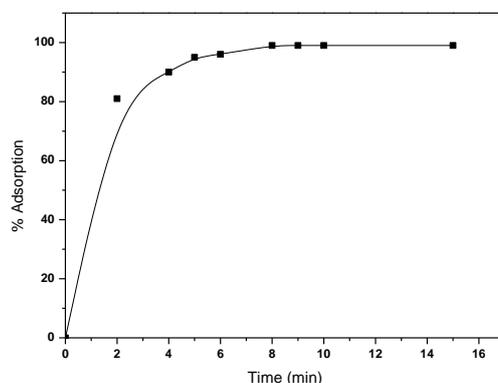


Figure IV.1 : Effet du temps d'agitation exprimé en pourcentage d'adsorption, [Acide picrique]= 10mg/L, CP = 0.1g

IV.3- Effet de la concentration initiale en acide picrique :

Par ailleurs nous avons examiné l'effet de la concentration initiale de l'acide picrique. Pour cela la concentration initiale du substrat a été variée en allant de 10mg/L à 100mg/L.

Après 10 min d'agitation pour chaque concentration, nous avons pu tracer l'effet de la concentration initiale exprimée en pourcentage d'adsorption de l'acide picrique (Figure IV.2). L'examen de la figure IV.2 montre que le pourcentage d'adsorption dépend de la concentration initiale de l'acide picrique. Ceci affecte la diffusion des molécules de l'acide picrique dans les sites d'adsorption qui deviennent saturés.

ETUDE EXPERIMENTALE

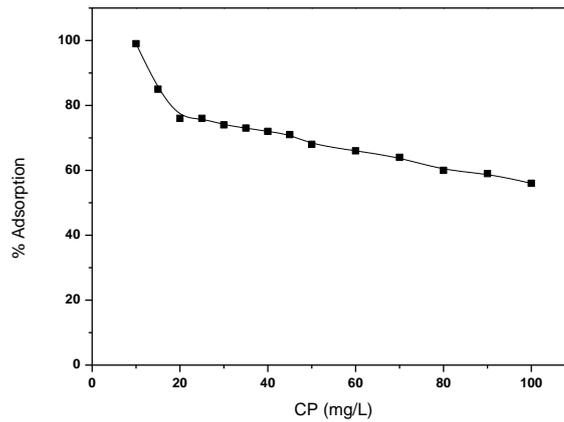


Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale de l'acide picrique

IV.4- Variation de la masse de l'adsorbant ajouté :

Un autre paramètre important qui contrôle l'adsorption et qui est la masse du CP ajouté.

Après avoir sélectionné le temps d'agitation adéquat (10min), la concentration de l'acide picrique est de 10 mg/L, la quantité de CP ajoutée a été fait varier en allant de 0.01g à 0.1g.

La figure 10 montre que l'adsorption augmente lorsque la masse de CP augmente.

En conséquence l'adsorption de l'acide picrique est proportionnelle à la masse du CP ajouté.

D'après la courbe l'adsorption est complète lors de l'ajout de 0.08g de CP. En effet sur la Figure IV.3 le pourcentage d'adsorption est de 92% à 0.03g de CP additionné et il atteint 99% à 0.08g.

ETUDE EXPERIMENTALE

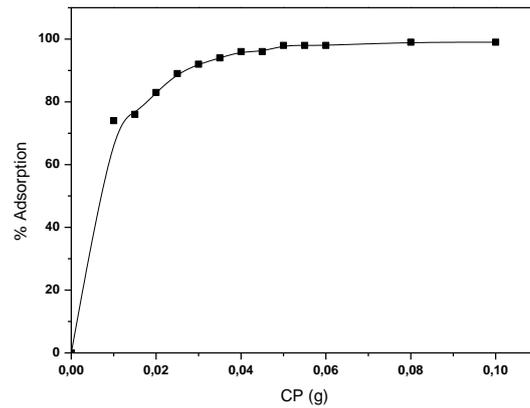


Figure IV.3 : Effet de la masse de CP ajouté sur le taux d'adsorption

IV.5- Conclusion

- 1- L'étude du temps de contact de l'acide picrique a donné un taux de recouvrement de 98% et cela seulement pour 10 min d'agitation.
- 2- L'étude de l'effet de la concentration initiale de l'acide picrique a montré que les sites d'adsorption sont saturés à 25mg/L pour 0.1gde CP.
- 3- Concernant l'effet de la quantité initiale de CP, le recouvrement atteint son maximum a seulement 0.08g d'adsorbant.

CHAPITRE V

Etude morphologique du Claviceps

***Purpurea et son utilisation dans le
traitement des eaux usées sur site***

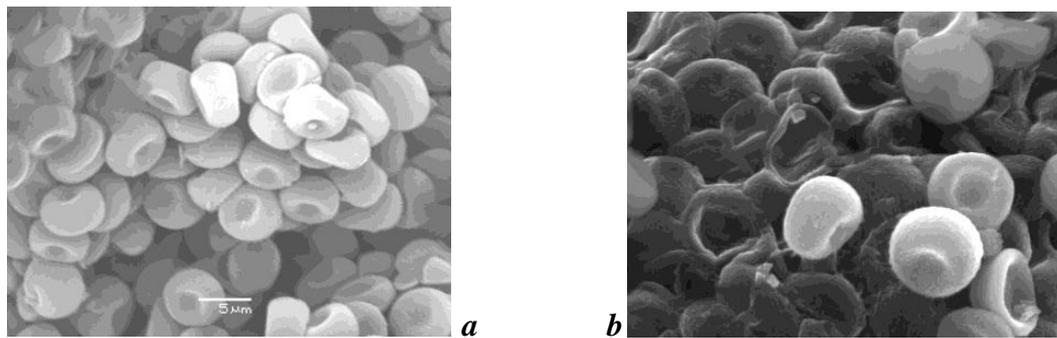
CHAPITRE V

**Etude morphologique du *Claviceps Purpurea* et son utilisation
dans le traitement des eaux usées sur site**

V.1- Etude morphologique du *Claviceps Purpurea* :

V.1.1- Etude morphologique par SEM :

Les micrographies électroniques à balayage du CP avant et après adsorption du Bleu de méthylène sont représentées sur la figure V.1.



a) avant adsorption

b) après adsorption.

Figure V.1: Micrographies SEM de CP

La morphologie de ce champignon favorise l'adsorption du colorant en raison de sa surface régulière; par conséquent, l'adsorption de l'adsorbat dans différentes parties de ce matériau est possible. Cependant, la surface de l'adsorbant chargé de BM (figure V.1b) montre que les particules de CP sont plus dispersées, offrant plus de sites pour les molécules de colorant à adsorber. On peut conclure que ce matériau offre une morphologie appropriée pour maintenir les ions du colorant.

ETUDE EXPERIMENTALE

V.1.2- Etude morphologique par EDS:

Les analyses par EDS ont montré que l'adsorbant contient principalement du carbone et de l'oxygène mais des niveaux plus faibles de chlore, de potassium et d'autres éléments (Figure V.2).

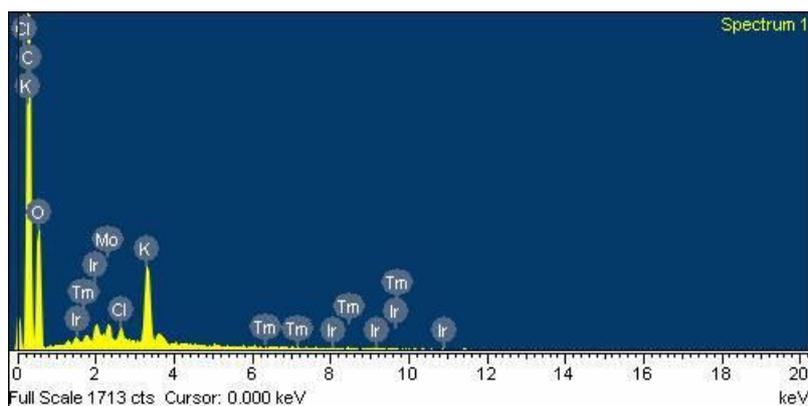


Figure V.2: Spectres EDS du *Claviceps purpurea*

L'efficacité adsorptive élevée du champignon semble être due à sa composition chimique. De plus, selon plusieurs auteurs [95,96], les champignons ergot contiennent de nombreux métabolites secondaires, y compris des alcaloïdes indoliques, portant plusieurs groupements fonctionnels (OH, NH, COOH, CONH ...) avec des doublets électroniques non partagés permettant la fixation du colorant cationique. L'adsorption peut avoir via différents mécanismes, complexation du type donneur / accepteur, liaisons hydrogène ou interactions π - π , [97].

Ceci a également été prouvé dans la partie (III-6) par la valeur d'enthalpie négative qui a prouvé que ce processus était une chimisorption et a été confirmé dans cette partie par la composition chimique du *Claviceps Purpurea*.

V.2- Utilisation de *Claviceps purpurea* pour le traitement des eaux usées sur site :

Deux échantillons d'eaux usées ont été traités par adsorption sur CP et ont été collectés aux endroits suivants :

ETUDE EXPERIMENTALE

V.2.1- Etude de l'adsorption d'une eau en provenance de Oued Rhumel :

A-Adsorption sur Claviceps Purpurea :

Oued Rhumel, est une rivière proche d'une zone industrielle de la ville de Constantine (Est de l'Algérie).

Les résultats montrent que l'adsorbant a piégé un niveau important de contaminants provenant de ces eaux usées. En effet, une adsorption de 81% a été obtenue pour 0,4 g d'adsorbant ajouté et 94% d'élimination des polluants ont été obtenus pour 2 g d'adsorbant ajouté. Le volume de la solution était de 25 ml et la détection a été effectuée à 350 nm.

B- Détermination du Nitrite dans l'eau de l'oued avant et après adsorption par Claviceps Purpurea :

Par ailleurs, et puisque cette eau de rivière est recyclé et traité pour une éventuelle consommation ménagère, nous avons étudié un paramètre de pollution très important qui est le Nitrite.

Après adsorption sur CP, Nous avons procédé à l'analyse du Nitrite (partie I-10).

Cela a été effectué dans un laboratoire privé d'analyse physicochimique à Constantine.

Suite à une analyse spectrophotométrique et après calculs nous avons trouvé que la concentration en Nitrite était de 0.021mg/L et après adsorption sur CP elle était réduite à 0.015mg/L

Ceci montre encore une fois l'efficacité de ce champignon dans le traitement des eaux polluées.

V.2.2- Etude de l'adsorption d'une eau usée ménagère

Ces eaux usées ménagères et domestiques provenant d'un bâtiment dans une zone urbaine de la région de Constantine.

ETUDE EXPERIMENTALE

Pour ces échantillons d'eaux usées, l'ajout de 0,1 et 2 g de CP a entraîné une élimination de 80% et de 98% de polluants, respectivement. Le volume de l'échantillon d'eau usée était de 20 mL et la détection a été effectuée à 380 nm, ce qui correspond à la valeur moyenne de la longueur d'onde du mélange. Dans ce cas, l'efficacité du CP était plus élevée, ce qui pouvait d'une part être dû à la complexité du premier échantillon d'eau usée. D'autre part, cela pourrait être dû à l'affinité des molécules d'eaux usées pour l'adsorbant.

V.3- Conclusion

Dans ce chapitre nous pouvons dire que :

- 1- L'étude morphologique du *Claviceps Purpurea* par SEM et EDS montre la grande capacité d'adsorption de ce champignon par sa grande surface et la disponibilité de ses sites, ainsi que par sa composition chimique.
- 2- L'application du *Claviceps Purpurea* à l'eau de l'oued et une eau usée ménagère a encore une fois révèle son grand pouvoir d'adsorption et de dépollution.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Le monde industriel, consomme énormément d'eau. Celle-ci une fois rejetée provoque des troubles très importants du milieu aquatique, à cause de leurs charges en colorants et en produits organiques qui sont très toxiques et faiblement biodégradables.

Cette étude réalisée sur les colorants, notamment le bleu de méthylène et les produits organiques, à savoir, le phénol et l'acide picrique a permis de mettre en évidence l'énorme efficacité d'un incroyable biosorbant qui est l'*ergot* : *Claviceps Purpurea* .

Son étude morphologique, par MEB et EDS a prouvé la présence de pores qui représentent des sites d'adsorption, ainsi que sa richesse en alcaloïdes indoliques, portant plusieurs groupements fonctionnels (OH, NH, COOH, CONH ...) avec des doublets électroniques non partagés permettant la fixation des colorants et produits organiques.

Ceci prouve que l'adsorption se fait par différents mécanismes chimiques, dont la chimisorption qui a été dévoilée lors de l'étude thermodynamique par la négativité de l'enthalpie.

Nous avons testé la capacité adsorptive de ce biosorbant : *Claviceps Purpurea* sur un colorant qui est le bleu de méthylène, en étudiant plusieurs paramètres d'adsorption, à savoir :

- 1- Effet du temps de contact qui a montré que 30 min étaient nécessaires pour arriver à un taux de recouvrement de 99% pour 0.1g de CP.
- 2- Effet du pH ainsi que de la température qui a démontré que ces deux facteurs n'influençaient pas la réaction d'adsorption.
- 3- Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène qui a mis en évidence la capacité d'adsorption du *Claviceps Purpurea*. En effet et même à une concentration élevée du BM le taux de récupération (élimination) était toujours compris entre 99 et

CONCLUSIONS GENERALES

98%. Cela est dû à la disponibilité de sites d'adsorption ce qui a été prouvé lors de l'étude morphologique.

- 4- Effet de la quantité initiale du *Claviceps Purpurea*, a montré l'efficacité de ce champignon à adsorber les colorants et lui donne un caractère de dépolluant quand il est présent dans son environnement naturel. En effet pour une quantité de 0.08g de ce champignon, nous avons obtenus 98% de taux d'adsorption et cela pour une concentration en de 150mg/L de bleu de méthylène.
- 5- Concernant les isothermes d'adsorption, les résultats obtenus ont montré que la réaction d'adsorption du bleu de méthylène était décrite de façon significative par le modèle de Langmuir.
- 6- L'étude cinétique de la réaction d'adsorption du bleu de méthylène sur le *Claviceps Purpurea* a révélé que cette dernière suivait le modèle du pseudo-second ordre.
- 7- Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés, ceci a montré que la réaction était exothermique et spontanée, qu'il y avait une bonne affinité entre l'adsorbant et le colorant et qu'il s'agissait d'une chimisorption.
- 8- Nous avons procédé à une comparaison de l'efficacité du champignon *Claviceps Purpurea* avec du charbon actif Merck et d'autres adsorbants à faible coût pour l'adsorption du bleu de méthylène, nous avons trouvé que pour les mêmes conditions expérimentales, les pourcentages d'adsorption du BM par le CP et le charbon actif commercial (CAC) sont presque identiques. En effet, le pourcentage de l'élimination du BM est de 98% pour 0,05 g et l'adsorption maximale (100 %) est obtenue pour une charge de 0,2 g des deux adsorbants. Par ailleurs, la valeur de la capacité d'adsorption pour le champignon CP était supérieure à celle de nombreux adsorbants à faible coût utilisés pour l'élimination du BM.

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons aussi mis en évidence l'efficacité du *Claviceps purpurea* par l'étude de l'adsorption du phénol détecté dans l'eau de rivière ainsi que l'acide picrique et l'application de cet ergot dans le traitement d'une eau d'une rivière et une eau usée ménagère, nous pouvons dire que :

1- L'étude par HPLC du système adsorbant/phénol a montré que la surface du pic correspondant au phénol diminuait par ajout d'une quantité progressive de *Claviceps purpurea*, indiquant que ce dernier est bien capable d'adsorber ce polluant.

2- L'étude du temps de contact pour le phénol a montré que 15 min était suffisantes pour atteindre 98% d'adsorption. Nous avons notamment étudié l'effet de la quantité initiale *du Claviceps Purpurea* sur l'adsorption du phénol, nous avons constaté que l'augmentation de la masse du support a entraîné une grande diminution de la concentration du phénol. Cela est principalement dû à l'augmentation de la surface de contact du champignon et à une plus grande disponibilité de sites de fixation.

3- L'étude de l'équilibre d'adsorption montre qu'il est représenté par une isotherme de Langmuir et la cinétique est du second-ordre.

4- 10 min étaient le temps de contact nécessaire pour atteindre le taux de recouvrement maximal pour l'acide picrique.

5- 0.08g de *Claviceps purpurea* étaient suffisants pour arriver à un pourcentage d'adsorption de 99%, pour 10mg/L d'acide picrique.

6- L'application du *Claviceps purpurea* pour depollué l'eau de Oued Rhumel (une oued de la région de Constantine), a montré que pour 2g de champignon et 25ml d'eau du Oued sans traitement primaire, nous avons eu un pourcentage d'adsorption de 94%.

CONCLUSIONS GENERALES

- 7- Aussi nous avons procédé a l'analyse de la quantité de nitrites présentent dans cet échantillon avant et après traitement par le *Claviceps Purpurea* , les nitrites sont un paramètre très important dans l'évaluation de la pollution des eaux surtout que cette dernière est destinée au recyclage. Après études spectrophotometrique nous avons trouvé que la concentration de ces derniers a diminué dans cette eau par adsorption sur le CP.
- 8- Pour ce qui est de l'eau usée ménagère nous avons pu constater que lors de l'ajout de 2g de *Claviceps Purpurea* dans un échantillon de 20ml d'eau usée, nous avons pu obtenir un pourcentage d'élimination de 98% de polluants, tous types confondus absorbant, a une longueur d'onde moyenne.

En conclusion nous pouvons dire que ce biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens L* est un adsorbant dont l'efficacité a été prouvée sur plusieurs polluants, il assure un traitement a faible coût de par, la facilité de sa culture puisque il pousse naturellement dans l'environnement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Nigam P., Robinson T., McMullan G., Marchant R., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *J. Bioresource Technology*, 77, 247-255, (2001).
- [2] Weber J., Stickney V.C., Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone, *J. Wat. Res.*, 27, 63, (1993).
- [3] Rafols C., Barcelo D., Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. chromatogr. A*, 777, 177, (1997).
- [4] Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Gillard C., Hermann J.M., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *J. Appl. Catal. B: Environ*, 31, 145, (2001).
- [5] Arsalan I., Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation, *J. Hazard. Mater*, 85, 229-241, (2001).
- [6] Walker G.M., Weatherley L.R., COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies, *J. Chem. Eng.*, 84, 125-131, (2001).
- [7] Pokhrel, D., Viraraghavan, T., Treatment of pulp and paper mill wastewater, *Sci, Total, Environ*, 333 (1-3), 37-58 (2004).
- [8] Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C. F., The treatment of pulp and paper mill effluent, *Bioresour, Technol* 77 (3), 275-286 (2001).
- [9] Crini, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *Bioresour, Technol*, 97 (9), 1061-1085 (2006).
- [10] Allen, S.J., Types of adsorbent materials in: Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, McKay G, ed. CRC Press 5, 59 (1996).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [11] Evans, M.J.B., Halliop, E., MacDonald, J.A.F., The production of chemically activated carbon, *Carbon*, 37, 269–274 (1999).
- [12] Guo, Y., Rockstraw, D.A., Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresour, Technol*, 98, 1513–1521 (2007).
- [13] Rodriguez, G., Lama, A., Rodriguez R., Jiménez, A., Guillén, R.L., Fernandez-Bolanos, J., Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresour, Technol*, 99, 5261–5269 (2008).
- [14] Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*, 39, 1103–1116 (2001).
- [15] Girgis, B.S., El-Hendawy, A.N.A., Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Micropor, Mesopor, Mater*, 52, 105–117 (2001).
- [16] Attia, A., Girgis, B.S., FathyRole, N.A., Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76, 282 - 289 (2008).
- [17] El-Hendawy, A.N.A., Samara, S.E., Girgis, B.S., Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf, A: Physicochem, Eng, Aspects*, 180, 209–221 (2001).
- [18] Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno, J.C., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J. Anal, Appl, Pyrolysis*, 70, 779–784 (2003).
- [19] Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., Tanada, I., Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, *J. Colloid, Int, Sci*, 254, 17–22 (2002).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [20] Tsunoda, R., Ozawa, T., Ando, J.I., Ozone treatment of coal and coffee grounds based active carbons: water vapor adsorption and surface fractal micropores, *J.Colloid, Int, Sci*, 205, 265–270 (1998).
- [21] Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A., Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄, *J.Hazard, Mater*, B119, 189–194 (2005).
- [22] Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z., A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 87, 3278–3285 (2008).
- [23] Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G., Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 56, 493–501(2004).
- [24] Laine, J., Calafat, A., Labady, M., Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon* 27, 191–195 (1989).
- [25] Tafer R., Photodegradation directe et induite de Micro-Polluants organiques (cas d'un colorant azoïque). Thèse de Magister Université Mentouri Constantine 114p (2007).
- [26] Benathmane, M., Memoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2005).
- [27] Recueil des normes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition AFNOR (1985).
- [28] Lederer, J., Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986).
- [29] Kebiche, O., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [30] Walsh G.E., Bahner L. H., and Houninig W. B., Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes, *Env. Pollut. Ser., A*, 21, 169-179 (1980).
- [31] Arnauld, P., Cours de chimie organique. 15^{ème} edition. Dunod éditeur (1990).
- [32] Meink, F., Stoof, H., Kohschuter H., Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2^{ème} édition (1977).
- [33] Balakina, T.D., and Baktueva, L. A., *Plerum Publishing Corporation*, 1264-1267 (1987).
- [34] Yatome C., Ogawa T., Itosh K., Sugigama A., Idaka E., *J. SD.C*, 103, 11; 395-398 (1987)
- [35] Baghriche, O., Contribution de méthodes destructives (photolyse et POA's) et non destructives (adsorption) à l'élimination de deux colorants en solution aqueuse. These de Magister Université Mentouri Constantine, 133 (2004)
- [36] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., Active carbon, New York, Marcel Decker (1988).
- [37] Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., Grulke, E.A., Carbon materials in environmental applications, in Chemistry and Physics of Carbon, Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York. 27, 1 (2001).
- [38] Baker, F.S M.C.E., Repik A.J., Tolles E.D., Active carbon, Kirk-Othmer Encyclopeda of Chemical Technology, 5th, ed. John Wiley & Sons 4, 741 (2001).
- [39] Benaddi, H., Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood, soumis à Int, Carbon Conf. 95. (Cité par Patrick, J.W, 1995.), (1995).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [40] Gregg, S.J., Sing, K.S.W, Adsorption, surface area and porosity. London, Academic Press (1982).
- [41] Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A., Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in Chemistry and Physics of Carbon. Thrower PA, ed. Marcel Dekker, New York 21, 1 (1989).
- [42] Stoeckli, H.F., Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, Carbon, 28 (1), 1-6 (1990).
- [43] Allen, T., Particule size measurement. Ed. Chapman and Hall p 401 (1977).
- [44] Patrick, J.W., Porosity in Carbons, Edward Arnold (1995).
- [45] Kipling, J.J., Adsorption from solutions of non electrolytes. Ed. Academic press (1965).
- [46] Carman, P.C., L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux. P.U.F. p87, (1961)
- [47] Ogungbenro, A.E., Quang., D.V., Al-Ali., K.A., Vega., L.F., Abu-Zahra., M.R.M., [J. Environmental Chemical Engineering, Volume 6, Issue 4](#), Pages 4245-4252 (2018).
- [48] Yakout., S.M., Sharaf Al-Deen., G., Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones., Arabian journal of chemistry, [Volume 9, Supplement 2](#), Pages S1155-S1162 (2016).
- [49] Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J.M., Prado-Burguete C., McEnaney, B., A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons, *J. Phys, Chem*, 91, 515-516 (1987).
- [50] Talidi, A., Etude de l'élimination de chrom et de bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée (thèse)
- [51] Salam, I., Bandoz, T.J., Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, *J. colloid and interface Science* 264,37-312.(2005)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [52] Begane, M., Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Annal de chimie paris* (2000).
- [53] Ho, Y.S., Mckay, G., Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE*, 76, 183-191 (1998).
- [54] Ho, Y.S., Chiang, T.H., Hsueh, Y.U., Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Proc. Biochem.*, 40, 119-124 (2005).
- [55] Ofomaja, A.E., Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Proc. Biochem.*, 42, 16-24 (2007).
- [56] Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska Vetenskapsakad Handl*, 24, 1-39 (1989).
- [57] Weber, W.J., Morris, J.C., Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89, 31-63 (1963).
- [58] Low, M.J. D., Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, *Chem, Rev*, 60, 267 (1960).
- [59] Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Thèse, magistère Université mentouri Constantine (2002).
- [60] Slejko E. L., Dekker M., Adsorption Technologie ; a step by step approach solutions to process evaluation and application. Ed M. Dekker, New York (1985).
- [61] Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc*, 40, 1361 (1918).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[62] Weber W. J., Mc Ginley R. M., Katz L. E., Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water. Research.*, 25, 499-528 (1991).

[63] Destriau M., Dorthe G., Ben-Aim R., Cinétique et dynamique chimique. Editions techni Paris (1981).

[64] Gilles C.H., MC Evant M., Nakhawas S.W., Smith D. J., Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *J. Chem. Soc.*, 3973 (1960).

[65] Tace. El Mostfa. Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. triazines en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H₂O₂ Thèse de doctorat de l'université de Poitiers (1993).

[66] DeLaat, J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers (1988).

[67] Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., Addou, A., Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresour Technol* 99: 8441-8444 (2008).

[68] Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination* 225:13-28 (2008).

[69] Fu, Y., Viraraghavan, T., Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresour. Technol.*, 200 1a, 79, pp. 25 1-262.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [70] Kaushik, P., Malik, A., Fungal dye decolourization: recent advances and future potential. *Environ Int* 35:127-41 (2009).
- [71] Srinivasan, A., Viraraghavan, T., Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *J Environ Manag* 91:1915-29 (2010).
- [72] Enayatzamir, K., Alikhani, H.A., Yakhchali, B., Tabandeh, F., Rodríguez-Couto, S., Decolouration of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* immobilised into alginate beads. *Environ Sci Pollut Res Int* 17:145-53 (2010).
- [73] Tegli, T., Carboneschi, M., Corsi, M., Bonnanni, M., Bianchini, R., Water recycle as a must: decolorization of textile wastewaters by plant-associated fungi. *J Basic Microbiol* 54:20-132 (2014).
- [74] Pažoutová, S., Cagaš, B., Kolínská, R., Honzátko, A., Host Specialization of Different Populations of Ergot Fungus (*Claviceps purpurea*) *Czech J Genet Plant* 38:75-81(2002).
- [75] White, J.F., Bacon, C.W., Hywel-Jones, L.N., Nigel, L., *Clavicipitalean Fungi Evolutionary Biology, Chemistry, Biocontrol and Cultural Impacts*, Marcel Dekker Inc. New York (2003).
- [76] Edeline, F., *L'épuration physico-chimique des eaux* Editions CEBEDOC spril, 1992.
- [77] Freundlich, H., *Colloid and capillary chemistry*, Ed. Méthuen London, 1926.
- [78] Dégremont, *Memento technique de l'eau*. 9ème Edition (1989).
- [79] Mckay, G., Al-Duri B.A.A., *Colourage*, 35, 20, 24-28 (1988).
- [80] White, J.F., Bacon, C.W., Hywel-Jones, L.N., Nigel, L., *Clavicipitalean Fungi Evolutionary Biology, Chemistry, Biocontrol and Cultural Impacts*, Marcel Dekker Inc. New York (2003).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [81] Betina., V. Bioactive secondary metabolites of microorganisms. In: Progress Industrial Microbiology. Vol. 30. Amsterdam: Elsevier, pp 136–144 (1994).
- [82] Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second-order model for sorption process. Process Biochem. 34, 451- 465 (1999).
- [83]- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. Separ. Purif. Method. 29, 189-232 (2000).
- [84] Ofomaja, A.E., Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, Chemical Engineering Journal Volume 126, Issue 1, Pages 35-43 (2007).
- [85] Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Malli, D., Prasad, B., Mishra, I.M., Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 27, 89-104 (2006)
- [86] Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. *J. Hazard. Mater.*, B119, 117-124 (2005).
- [87] Weng, C.H., Pan, Y.F., Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, J. Hazardous Materials, Volume 144, Issues 1–2, 355-362 (2007).
- [88] Dasog, G.S., Acton, D.F., Mermut, A.R., Jong, E.D., Shrink-Swell Potential and Cracking in Clay Soils of Saskatchewan. Can. J. Soil Sci. 68, 251–260 (1988).
- [89] Fityus, S.G., Smith, D.W., Jennar, A.M., Surface Area Using Methylene Blue Adsorption As A Measure Of Soil Expansivity. Presented at the ISRM International Symposium, International Society for Rock Mechanics (2000).
- [90] Peter, C.J., Weber, J.B., Adsorption, mobility and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. Weed Sci. 33: 868-873 (1985).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [91] Yeliz, Y., Kaya, A., Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils, Engineering Geology, Volume 102, Issues 1–2, 38-45 (2008).
- [92] Rafatullaha, M., Sulaimana, O., Hashim. A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J Hazard Mater* 177:70-80 (2010).
- [93] Fiamegos, Y., Stalikas, C., Pilidis, G., 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis: Study of the reaction products via liquid chromatography with diode-array and mass spectrometric detection, *Analytica Chimica Acta*, Volume 467, Issues 1–2, 105-114 (2002).
- [94] Rodier J., Legub B., Merlet N. et coll. *L'analyse de l'eau* 9^{ème} Edition.
- [95] Flieger, M.; Wurst, M.; Shelby, R.: Ergot alkaloids-sources, structures and analytical methods. *Folia Microbiol. (Praha)*. 42, 3-29 (1997).
- [96] Mukherjee, J.; Menge, M.: Progress and prospects of ergot alkaloid research. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 68, 1-20 (2000)
- [97] Terzyk, A. P.: Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid. Interface. Sci.* 268, 301-329 (2003).
- [98] Boeglin, J.C., *Analyses des eaux résiduaires, mesure de la pollution. Techniques de l'ingénieur* 9, 1-25 (1997).
- [99] Crini, G., Badot, P.M., *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p (2007).
- [100] SANCEY, B., *Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental*, Thèse, (2011).
- [101] Bhatia, R., Fkenmark, M., *Water resource policies and the urban poor: innovative approaches and policy imperatives*. Document d'information, ICWE, Dublin, Irlande (1992).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[102] Gupta, D.B., The importance of water resources for urban socioeconomic development. In International Conference on Water and the Environment: Development Issues for the 21st Century (1992).

[103] PNUE., Pollution des eaux douces. Bibliothèque de l'environnement PNUE/GEMS. N° 6. Nairobi (1991).

[104] Pagga, U., Brown, D., The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.

[105] http://www.ecosociosystemes.fr/cycle_eau.html

[106] <http://atechimie.univ-lille1.fr/Techniques/CLHP/Principe-fonctionnement>).

[107] <https://www.prevor.com/fr/acide-picrique-comprendre-le-risque-de-produits-chimiques-specifiques>

Résumé

Dans cette étude, le champignon, *Claviceps purpurea* a été utilisé avec succès, pour la première fois, pour éliminer un colorant, le bleu de méthylène et des composés organiques notamment le phénol et l'acide picrique dans des solutions aqueuses et traiter les eaux usées.

Ce champignon était aussi efficace que le charbon activé commercialement en termes de pourcentage d'adsorption, et il nécessitait un faible traitement sans coût significatif car il s'agit d'un biomatériau facilement disponible.

L'équilibre d'adsorption a été décrit par l'isotherme de Langmuir et a obéi au modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre. Le transfert de masse externe et le transfert de masse par diffusion intra-particulaire sont les principaux contrôleurs du processus d'adsorption. Le processus d'adsorption est exothermique et spontané et se poursuit par une entropie positive. Les micrographies SEM ont permis de visualiser la morphologie des particules avant et après l'adsorption. Selon les spectres EDS, l'adsorbant est composé de 64% de carbone et de 32% d'oxygène. En outre, le champignon CP a été utilisé avec succès pour l'adsorption du phénol, un polluant organique, après la mise en évidence de son existence dans l'eau d'une rivière. L'efficacité de ce biosorbant a aussi été montrée par la dépollution des eaux usées réelles, en effet, il a permis l'adsorption de 94 à 98% des contaminants. Le champignon CP pourrait alors être considéré comme un agent hautement efficace pour le traitement de l'eau.

Mots-clés: adsorption; bleu de méthylène; phénol ; *Claviceps purpurea*; les isothermes; cinétique; traitement des eaux usées.

Abstract

In this study, the fungus, *Claviceps purpurea* was successfully used, for the first time, to remove dye methylene blue and organic compounds including phenol and picric acid in aqueous solutions and treat wastewater.

This fungus was as effective as commercially activated charcoal in terms of adsorption percentage, and required low treatment at no significant cost as it is a readily available biomaterial.

The adsorption equilibrium was described by the Langmuir isotherm and obeyed a pseudo-second order kinetic model. External mass transfer and mass transfer by intra-particle diffusion are the main controllers of the adsorption process. The adsorption process is exothermic and spontaneous and continues with positive entropy. The SEM micrographs made it possible to visualize the morphology of the particles before and after the adsorption. According to the EDS spectra, the adsorbent is composed of 64% carbon and 32% oxygen.

In addition, the CP fungus was tested successfully for phenol adsorption; the later is an organic pollutant, whose presence in river water was. The efficiency of the biosorbant was also demonstrated by the treatment of real wastewater samples, indeed CP fungus allowed 94-98% adsorption of contaminants. The CP fungus could then be considered a highly effective water treatment agent.

Keywords: adsorption; methylene blue; phenol; *Claviceps purpurea*; isotherms; kinetics; wastewater treatment.

ملخص

في هذه الدراسة ، تم بنجاح استخدام الفطر ، *Claviceps purpurea* ، لأول مرة ، لإزالة الصبغة والمركبات العضوية بما في ذلك الفينول و حمض البكريك في المحاليل المائية ومعالجة مياه الصرف الصحي. هذه الفطريات كانت فعالة مثل الفحم المنشط تجاريا من حيث نسبة الامتزاز ، والمطلوب معالجة منخفضة دون أي تكلفة كبيرة لأنه مادة حيوية متاحة بسهولة. تم وصف توازن الامتصاص بواسطة متساوي الساق في Langmuir وأطاع نموذج الحركة من الدرجة الثانية. نقل الكتلة الخارجية ونقل الكتلة عن طريق الانتشار داخل الجسيمات هي وحدات التحكم الرئيسية لعملية الامتزاز. عملية الامتزاز هي طاردة للحرارة والعفوية وتستمر مع الانتروبيا الإيجابية. سمحت صور مجهرية SEM بتصوير مورفولوجية الجسيمات قبل وبعد الامتصاص. وفقا للأطياف EDS ، يتكون المازق من الكربون بنسبة 64 ٪ و 32 ٪ من الأكسجين. بالإضافة إلى ذلك ، تم اختبار فطر CP بنجاح الامتزاز الفينول. في وقت لاحق هو الملوث العضوي ، الذي كان وجوده في مياه النهر. كما تم إثبات كفاءة الجهاز الحيوي من خلال معالجة عينات مياه الصرف الصحي ، في الحقيقة فطر CP سمح بامتصاص الملوثات بنسبة 94-98٪. ويمكن بعد ذلك اعتبار فطر CP عاملاً فعالاً للغاية لمعالجة المياه.

كلمات البحث: الامتزاز؛ الميثيلين الأزرق؛ *Claviceps purpurea*؛ الفينول؛ متساوي الحرارة؛ الحركة؛ معالجة مياه الصرف الصحي.