

Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et
de La Recherche Scientifique



Université de Ghardaia



Incubateur Université de Ghardaïa
Faculté des sciences et techniques
Département génie des procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER en génie chimique dans le cadre de la résolution
ministérielle 1275

Mémoire de fin d'études – startup/brevet

Application de l'adsorption et la photocatalyse pour
la dégradation du Rouge de Congo

Préparé par l'étudiant :

Ben Messaoud Abdenour

Encadreur :

Dr. Bouras hadj daoud

Saison universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

À la fin de ce travail, nous voudrions, tout d'abord, remercier le Dieu Tout-Puissant pour moi, vous m'avez donné du courage, de la volonté et, surtout, la santé pour faire ce travail.

L'étude a été réalisée dans le laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'université de Ghardaia.

Je tiens à remercier M^r. Hadj Daoud Bouras, Docteur à l'université de Ghardaia, pour son intérêt continu pour ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses observations fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent au président du jury, **M^{me} Bouamer Kheira**, Maître de Conférences à l'Université de Ghardaia, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

Je remercie également et vivement, **M^{me} Moulai Kerroumia**, Maître de Conférences à l'Université de Ghardaia, de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Nous tenons également à remercier le chef du Département, Dr. Bouamer Kheira, et tous les enseignants du Département de Génie des Procédés de l'Université de Ghardaia.

Nous sommes reconnaissants envers les administrateurs du laboratoire d'avoir mis le laboratoire à la disposition des étudiants.

Enfin, je voudrais exprimer mes remerciements à ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.

Dédicace :

Je dédie ce travail à :

A mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis et parents (H.Farouk, Ahmed, M. malle)

A tous ceux qui me sont chers, je dédie cet humble travail.

Liste des figures :

- Figure I-1: Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface d'une nanoparticule de TiO_2 6
- Figure I-2 : Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant 8
- Figure I-3 : Structure d'un colorant azoïque 13
- Figure I-4: Structure d'un anthraquinonique. 14
- Figure I-5: Structure d'un colorant indigoïdes. 14
- Figure I-6 : Structure d'un colorant xanthène. 14
- Figure I-7: Structure d'un colorant triphénylméthane. 15
- Figure I-8 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble 16
- Figure I-9 : Structure d'un colorant direct 16
- Figure I-10 : Structure d'un colorant à mordant 17
- Figure I-11 : Structure du Noir Réactif 5. 17
- Figure II-12 : Structure chimique du Rouge de Congo. 30
- Figure II-13 : (A) Agitateur rotatif, (B) spectrophotomètre UV-Visible 32
- Figure II-14 : Dispositif Photocatalyse 32
- Figure II-15: Les différents types d'isothermes d'adsorption. (IUPAC, 1972). 38
- Figure II-16 : Classification des isothermes d'adsorption [17]. 38
- Figure III-17 : La courbe d'étalonnage de Rouge de Congo 42
- Figure III-18 : Effet du temps de contact sur la décoloration du RC ($T= 30\text{ }^\circ\text{C}$, pH naturel) 43
- Figure III-19 : Effet du pH sur la dégradation du colorant RC 44
- Figure III-20 : Effet de la concentration initiale sur la dégradation du colorant RC par les deux procédés ($T= 30\text{ }^\circ\text{C}$, pH naturel). 45
- Figure III-21 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo- premier ordre. 46
- Figure III-22 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo- second ordre 47
- Figure III-23 : Isotherme de Langmuir pour les deux procédés 49
- Figure III-24 : Isotherme de Freundlich pour les deux procédés 49

Liste des tableaux

- Tableau I-1 : Principaux chromophores et auxochromes [34] . 13
- Tableau I-2 : Espèces fongiques et bactériennes expérimentées en vue d'une biosorption des polluants présents dans les effluents industriels. 22
- Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge de Congo 31
- Tableau III-4 : Paramètres cinétique de l'adsorption et la photodégradation du RC 47
- Tableau III-5 : Paramètres des isothermes d'adsorption du RC 50

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I :	4
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
PARTIE I :	5
PRINCIPE ET GENERALITES SUR LA PHOTOCATALYSE	5
I. Principes et généralités sur la photocatalyse	6
I.1. Généralités sur la photocatalyse	6
I.2. Principe de la photocatalyse	6
I.3. Les matériaux semi-conducteurs	7
I.4.1. Influence de la concentration initiale du polluant	8
I.4.2. Effet du pH	9
I.4.3. Effet de la température	9
I.4.4. Effet de la concentration en catalyseur	10
I.5. Avantages et inconvénients de la photocatalyse	10
PARTIE II:	11
LES COLORANTS	11
II. COLORANTS	12
II.1. Introduction	12
II.2. Définition des colorants	12
II.3. Classification des colorants	13
II.3.1. Classification chimique	13
II.3.2. Classification tinctoriale	15
II.4. Toxicité des colorants	18
II.5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé	18
II.6. Photodégradation des colorants azoïques	19
PARTIE III :	20
GENERALITES SUR LES BACTERIES	20
III. Traitement biologique des eaux usées textiles	21
III.1. Généralités sur les traitements biologiques	21
III.2. Décoloration par les bactéries	21
CHAPITRE II :	29
MATERIEL ET METHODE	29
II.1. Introduction	30
II.2. Préparation de biosorbant (Biomasse)	30

II.3. Préparation de l'adsorbat (Colorant) :	30
II.4. Méthodes analytiques	31
II.4.1. Traitement par adsorption	31
II.4.2. Traitement par photocatalyse	32
II.5. Etude paramétrique	33
II.5.1. Expérience en batch	33
II.5.2. Etude des isothermes	33
II.6. Modélisation des cinétiques de biosorption	33
II.6.1. Modèle de Lagergren	34
II.6.2. Modèle de Blanchard	34
II.7. Modèles d'isothermes	35
II.7.1. Modèle de Langmuir	35
II.7.2. Modèle de Freundlich	36
II.8. Modélisation des équilibres de biosorption	37
II.9. Classification des isothermes d'adsorption	38
CHAPITRE III :	41
RESULTATS ET DISCUSSION	41
III.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage :	42
III.2. Effet du temps de contact :	42
III.3. Effet du pH initial de la solution	43
III.4. Effet de concentration initiale du colorant	44
III.5. Modélisation cinétique de la photodégradation et l'adsorption du colorant RC	45
III.5.1. Formes linéaires des modèles cinétiques utilisées	45
III.5.1.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	45
III.5.1.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre	46
III.5.2. Analyse des résultats	48
III.6. Modélisation des isothermes de la photodégradation et l'adsorption du colorant RC	48
III.6.1. Formes linéaires des modèles des isothermes utilisés	48
III.6.1.1. Modèle de Langmuir	48
III.6.1.2. Modèle de Freundlich	48
III.6.2. Analyse des résultats	49
CONCLUSION GENERALE	54

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agro-industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Face à cette situation préoccupante, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux respectent les législations en vigueur.

D'un autre côté, l'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles [1].

Dans la recherche visant à éliminer la pollution organique présente dans l'eau, les méthodes traditionnelles de traitement physico-chimique, telles que l'ozonation, le traitement par rayonnement UV et l'ozone combiné aux UV (procédés d'oxydation avancée), ainsi que l'adsorption sur charbon actif, sont couramment employées pour éliminer les hydrocarbures présents dans l'eau de manière générale [2, 3].

Dans le contexte du développement durable, les recherches en cours se concentrent sur l'exploration de techniques traditionnelles comme la biosorption, ainsi que sur des méthodes plus avancées comme la photocatalyse. Ces approches exploitent les capacités biologiques des organismes vivants et des matériaux d'origine vivante pour diminuer la pollution et remédier aux environnements contaminés. Elles sont considérées comme des approches prometteuses, à la fois rentables et bénéfiques pour une gestion durable de l'environnement à long terme [4, 5].

Dans notre étude, nous avons examiné les méthodes d'élimination du Rouge Congo provenant de l'industrie textile en utilisant l'adsorption, la photocatalyse.

Pour démontrer l'efficacité de ces approches, nous avons comparé les résultats de réduction du colorant obtenu grâce aux techniques suivantes :

- ✓ L'adsorption sur une biomasse non vivante dopée au $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- ✓ La photocatalyse UV sur trichlorure de fer hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Le mémoire que nous présentons est constitué de trois chapitres.

Dans **le premier chapitre**, une synthèse bibliographique, subdivisée en trois grandes parties, en l'occurrence :

- 1- Partie I : Le principe et généralité sur la photocatalyse ;
- 2- Partie II : L'historique des colorants et leurs classifications ;
- 3- Partie III : Généralité sur les bactéries.

Nous rapportons aussi une synthèse bibliographique des études effectuées sur le colorant rouge Congo par plusieurs procédés.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales, nous décrivons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Il comporte les éléments suivants :

- ✓ L'analyse de plusieurs variables, telles que la cinétique d'adsorption, le pH du milieu et les isothermes d'adsorption, afin de déterminer les conditions optimales pour l'adsorption du colorant Rouge de Congo sur les nouveaux matériaux valorisés.
- ✓ L'évaluation de divers modèles d'isothermes et de cinétiques pour modéliser les résultats expérimentaux d'adsorption du Rouge de Congo par la biomasse.

Enfin, nous terminerons ce document par une conclusion générale où nous rappellerons les différents résultats obtenus et proposerons aussi des suggestions concernant nos futures orientations de recherche.

Référence:

- [1] H.D. Bouras, O. Benturki, N. Bouras, M. Attou, A. Donnot, A. Merlin, F. Addoun, M.D. Holtz, The use of an agricultural waste material from *Ziziphus jujuba* as a novel Adsorbent for humic acid removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular liquids*. 211 (2015) 1039–1046.
- [2] H.D. Bouras, Z. Isik, E.B. Arikan, N. Bouras, A. Chergui, H.C. Yatmaz, N. Dizge, Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on fungi. *Biochemical Engineering Journal*, 146 (2019) 150–159
- [3] F.Z. Batana, H.D. Bouras, H. Aouissi, Biosorption of Congo Red and Basic Fuchsin using micro fungi *Fusarium Oxysporum* f. sp. *Pisi* as a biosorbent: modeling optimization and kinetics study. *Egyptian Journal of chemistry* 65 (13) (2022) 225-235.
- [4] A. Pal, S. Ghosh, A.K. Paul, Biosorption of cobalt by fungi from serpentine soil of Andaman. *Bioresource Technology*, 97 (10) (2006) 1253–1258.
- [5] B.E. Taştan, S. Ertuğrul, G. Dönmez, Effective bioremoval of reactive dye and heavy metals by *Aspergillus versicolor*. *Bioresource Technology*, 101 (3) (2010) 870–876.

CHAPITRE I :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I :
PRINCIPE ET GENERALITES SUR LA
PHOTOCATALYSE

I. Principes et généralités sur la photocatalyse

I.1. Généralités sur la photocatalyse

Durant les années 1970, les recherches sur la photocatalyse ont prospéré en ce qui concerne l'allure photo-électrochimique des semi-conducteurs, oxydes métalliques, à large bande du gap, sous influence des travaux de Fujishima et Honda [1]. Ainsi, depuis les travaux de Frank et Bard en 1977, les premiers à avoir étudié la réduction photocatalytique d'espèces CN^- et SO_3^{2-} en milieu aqueux [2]. L'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour l'oxydation des polluants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air a été intensément étudiée durant ces vingt dernières années [3].

Dans cette partie de chapitre I, On présentera le principe de la photocatalyse, les matériaux utilisés, ainsi que les applications actuellement développées avec ce photocatalyseur.

I.2. Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur [4]. L'activation du semi-conducteur se fait par absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, elle induit le transfert d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction créant un trou (H^+) (Figure I-1.).

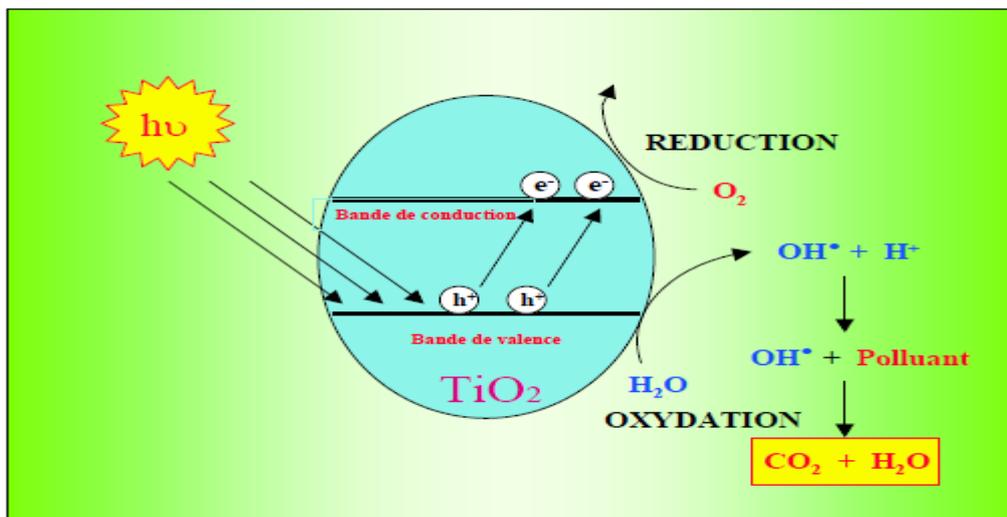


Figure I-1: Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface d'une nanoparticule de TiO_2

Le trou formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH^\bullet très oxydants capables de dégrader la plupart des molécules organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques.

En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane car il est stable et non toxique.

En catalyse hétérogène, il existe cinq étapes successives qui conduisent à la décomposition des molécules organiques [5].

1. Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photocatalyseur.
2. Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
3. Réaction dans la phase adsorbée.
4. Désorption des produits de réaction.
5. Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur.

Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite [6].

D'une manière générale, une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

I.3. Les matériaux semi-conducteurs

De très hauts rendements de dégradation photocatalytique sur des composés organiques ont été observés dans de nombreux travaux en utilisant le ZnO ou le TiO₂ comme semi-conducteurs, ce qui démontre qu'ils sont des matériaux de grande importance [7]. Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS [8-10]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. En photocatalyse, le catalyseur utilisé est un semi-conducteur, à la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum de densités d'états électroniques, un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux de Fermi énergétiquement clos, en particulier une bande interdite (BI ou « band gap »). La bande interdite de quelques eV sépare la bande occupée de plus haute énergie (la bande de valence, B_v) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental, B_c). La (figure I-2.) montre que c'est l'énergie (ou largeur) de la bande interdite qui détermine le type de matériau: conducteur, semi-conducteur ou isolant.

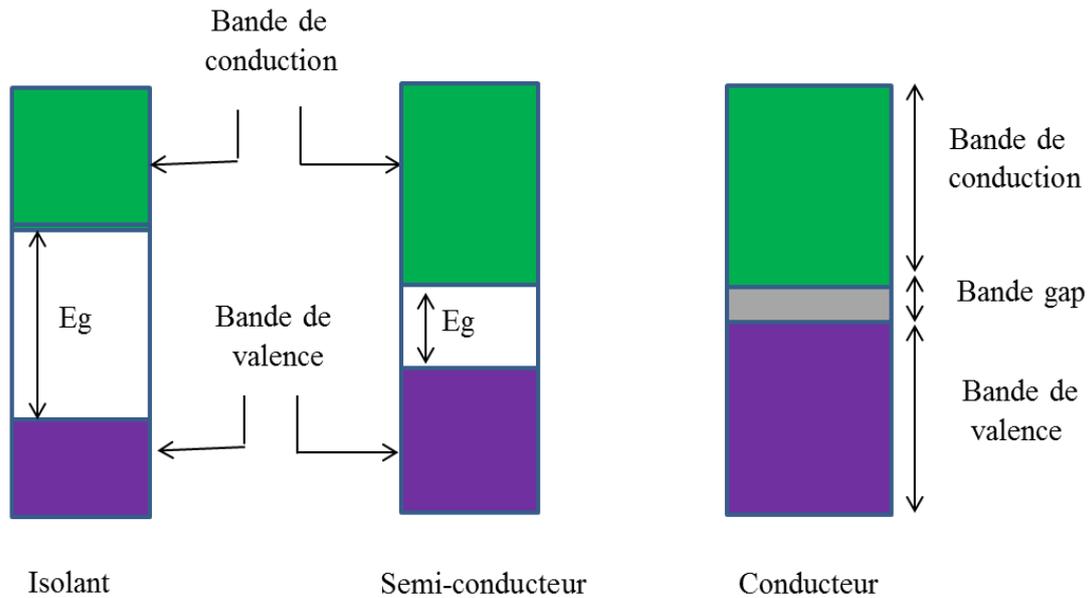


Figure I-2 : Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [11] :

- ✓ La purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple, l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NOx) qui provoquent des pluies acides;
- ✓ L'élimination des odeurs;
- ✓ L'application dans les revêtements autonettoyants de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.).
- ✓ Les processus de potabilisation de l'eau et de décontamination;
- ✓ Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- ✓ Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).
- ✓ Le traitement du cancer, la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques [12].

Pour toutes ces applications, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développements industriels [13].

I.4. Paramètres influençant l'activité photocatalytique

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur. Les paramètres opératoires sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution.

I.4.1. Influence de la concentration initiale du polluant

Plusieurs études ont été effectuées sur l'effet de l'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de la réaction [14-15]. Généralement, les vitesses de dégradation augmentent avec la

concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [16].

I.4.2. Effet du pH

Dans une photocatalyse hétérogène, le pH est l'un des facteurs de fonctionnement qui influe sur le rendement de processus photocatalytique [17]. En fonction de la charge de surface du photocatalyseur et de la nature du composé organique, le pH est considéré comme un paramètre très complexe. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Charge Nulle. Dans le cas de la poudre P25 (DEGUSSA), qui est à l'heure actuelle, la plus utilisée en photocatalyse expérimentale, il se situe autour de $6,5 \pm 0,5$. Avant et après ce PCN, la surface hydroxylée de l'oxyde est alors chargée. Lorsque le pH est proche du pH_{PZC} , TiO_2 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est alors favorisé. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO_2 , alors qu'en milieu basique, la surface du photo-catalyseur est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations, et l'inverse, pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , alors qu'en milieu acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement ($TiOH_2^+$) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique [18], comme le montrent les équilibres suivants:



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est la suivante :

pH	espèce chimique
$pH < 3$	$TiOH_2^+ \geq 20\%$
$3 < pH < 10$	$TiOH \geq 80\%$
$pH > 10$	$TiO^- \geq 20\%$

I.4.3. Effet de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de températures comprises entre 20 °C et 50 °C. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80 °C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [19-20].

I.4.4. Effet de la concentration en catalyseur

Plusieurs études ont été menées sur l'influence de la concentration en catalyseur pour la photodégradation de divers colorants [21-22]. Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée (m). Ce qui indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de catalyseur (m), la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur et se stabilise [23]. À forte concentration en catalyseur, on aura une diminution de la vitesse de réaction due à la saturation causée par une agglomération des particules sur la surface de catalyseur conduisant à une désactivation des sites actifs. Ce qui empêche la pénétration de la lumière et par conséquent une diminution du rendement photocatalytique de la réaction [24].

I.5. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer:

- ✓ Il s'agit d'une technique destructive et non sélective;
- ✓ Minéralisation totale possible: formation de H_2O et CO_2 et autres espèces;
- ✓ Elle se déroule à température et pression ambiantes;
- ✓ Le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché;
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants;
- ✓ elle nécessite une faible consommation d'énergie [25].

Comme toute technique, la photocatalyse est limitée par:

- ✓ Limitation par le transfert de masse;
- ✓ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction;
- ✓ Colmatage des filtres;
- ✓ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée;
- ✓ Les eaux usées troubles diminuent l'effet catalytique.

PARTIE II:
LES COLORANTS

II. COLORANTS

II.1. Introduction

De nos jours, il est rare d'utiliser des colorants naturels pour teindre les textiles, la plupart des colorants utilisés étant des produits chimiques synthétiques dérivés de sources industrielles telles que le goudron et le pétrole [26].

Depuis le début de l'histoire de l'humanité, la couleur a joué un rôle fondamental dans nos vies quotidiennes, de la peinture à la teinture du papier en passant par la teinture de la peau et des vêtements. Pendant des milliers d'années, les colorants utilisés étaient issus de sources naturelles. Les pigments inorganiques comme l'oxyde de manganèse et l'hématite de graphite étaient couramment utilisés, ainsi que des colorants aromatiques dérivés de plantes telles que l'alizarine et l'indigo. Cette tradition a perduré jusqu'à la moitié du XIXe siècle.

De nos jours, un large éventail de colorants synthétiques est disponible, donnant naissance à une industrie florissante qui a mobilisé d'importants investissements. Les colorants synthétiques sont préférés aux colorants naturels car ils offrent une plus grande durabilité et une brillance supérieure à un prix abordable [27-28]. Plus d'un cinquième de la production mondiale totale de colorants est utilisé dans divers secteurs industriels et leur élimination dans la nature est généralement effectuée sans traitement préalable [29-30]. La plupart des colorants synthétiques sont connus pour être toxiques pour les organismes et ont été démontrés comme présentant un risque cancérigène, il est donc essentiel de les réglementer strictement, en particulier ceux utilisés dans les produits de consommation [31].

II.2. Définition des colorants

Dans le domaine de la coloration permanente, les colorants sont des substances qui contiennent des chromophores et des auxochromes [32]. Les chromophores sont responsables de la couleur des molécules en absorbant sélectivement l'énergie des groupes atomiques dans le spectre visible de la lumière (400 à 800 nanomètres). La couleur d'un chromophore est directement liée à sa capacité à donner facilement des électrons et à sa taille. Ainsi, plus un chromophore est grand et donne facilement des électrons, plus sa couleur est foncée [33]. Le Tableau II-1 ci-dessous énumère les principaux chromophores et pigments accessoires utilisés dans la coloration permanente.

Tableau I-1 : Principaux chromophores et auxochromes [34] .

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

II.3. Classification des colorants

Les méthodes de classification les plus fréquemment utilisées dans l'industrie textile, qui reposent sur la structure chimique et les techniques de teinture synthétiques, peuvent être adaptées à divers matériaux tels que le textile, le papier, le cuir, le plastique, et autres.

II.3.1. Classification chimique

La catégorisation des teintures en fonction de leur composition chimique repose sur les caractéristiques de leur chromophore [35].

a) Colorants azoïques

Les pigments azoïques se distinguent par la présence d'un lien azoïque (-N=N-) qui unit deux anneaux benzéniques au sein de leur structure moléculaire figure (I-3). Cette catégorie de pigments est extrêmement répandue et demeure la plus plébiscitée en matière d'application, représentant plus de la moitié des pigments produits au niveau mondial [35-36]. Toutefois, leur présence dans les eaux usées issues de l'industrie peut engendrer des effets préjudiciables à l'environnement et à la santé humaine, étant donné leur caractère stable et leur faible capacité de biodégradation [37].

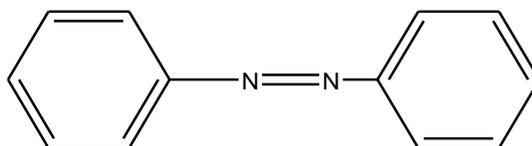


Figure I-3 : Structure d'un colorant azoïque

b) Colorants anthraquinoniques

Après les pigments azoïques, ils se hissent au rang de la catégorie de pigments la plus prépondérante. Les coloris bleus et turquoise qu'ils offrent s'associent aux teintes rouges et jaunes

proposées par les pigments azoïques. L'antraquinone représente la molécule fondamentale de ce groupe de pigments, dont le chromophore carbonyle $>C=O$ [38] situé sur le cycle quinone est le principal responsable de leur couleur figure (I-4). Ces pigments sont utilisés pour la teinture de fibres synthétiques telles que le polyester, l'acétate et l'acétate de tricellulose [39].

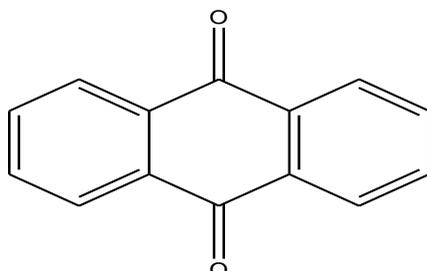


Figure I-4: Structure d'un anthraquinonique.

c) Colorants indigoïdes

Les pigments indigo portent leur appellation en raison de leur origine dérivée du bleu indigo figure (I-5). En effet, les dérivés de l'indigo tels que le sélénium, le soufre et l'oxygène, peuvent engendrer des effets éclaircissants marqués qui varient de l'orange au turquoise.

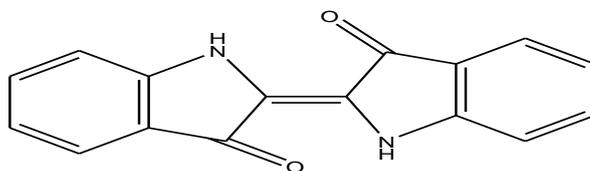


Figure I-5: Structure d'un colorant indigoïdes.

d) Colorants xanthènes

Les pigments xanthènes (figure I-6), dont la fluorescéine représente le composé le plus célèbre, se distinguent par leur grande aptitude à la fluorescence. Bien qu'ils soient peu couramment utilisés comme pigments, ils ont été fréquemment employés comme agents de marquage dans le cadre d'accidents maritimes ou comme traceurs de débit dans les cours d'eau souterrains, les eaux usées, et autres.

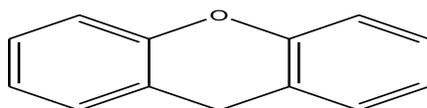


Figure I-6 : Structure d'un colorant xanthène.

e) Colorants triphénylméthane

Le composé (I-7) connu sous le nom de triphénylméthane, est un dérivé du méthane, qui se compose de trois cycles phényle reliés à un carbone central. Cette molécule est largement utilisée comme base pour de nombreux colorants. Les dérivés du triphénylméthane ont une grande valeur commerciale, car ils sont largement utilisés dans l'industrie du textile et du papier. Ils ont également trouvé leur utilisation dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques pour les poissons et la volaille.

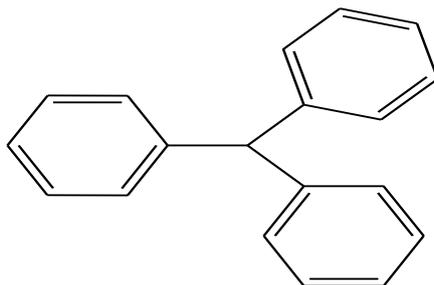


Figure I-7: Structure d'un colorant triphénylméthane.

II.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification des matières colorantes peut sembler pertinente pour les producteurs, les teinturiers préfèrent une approche différente basée sur les domaines d'application. Cette méthode de classification se concentre sur des aspects tels que la solubilité des colorants dans le bain de teinture, leur affinité pour les différentes fibres textiles et les processus de fixation. Les auxochromes sont utilisés pour définir différentes catégories de colorants, tels que les colorants acides, basiques, réactifs, directs, mordants, dispersés, cuves, pigments, métallifères et les colorants au soufre. Cette approche unique aide les teinturiers à choisir les meilleurs colorants pour leurs besoins spécifiques.

a) Les colorants acides ou anioniques

Leur capacité de dissolution élevée dans l'eau résulte de la présence de groupements sulfonate ou carboxylate. Ce sont des colorants notoirement connus pour leur capacité à résister aux fibres animales telles que la laine et la soie, ainsi qu'à certaines fibres acryliques modifiées, ce qui justifie leur appellation.

b) Les colorants basiques ou cationiques

Les pigments basiques, connus sous le nom de pigments cationiques, sont composés de sels d'amines organiques qui se dissolvent facilement dans l'eau. Ils ont suscité un regain d'intérêt grâce à leur capacité à produire des couleurs vibrantes et durables [38] lorsqu'ils sont liés aux sites anioniques des fibres [40], en particulier avec l'émergence des fibres acryliques.

c) Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau. La réduction alcaline permet la transformation des colorants en leurs leuco-dérivés (forme soluble) comme une première étape. Dans la deuxième étape, la teinture se termine par une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre figure (I-8).

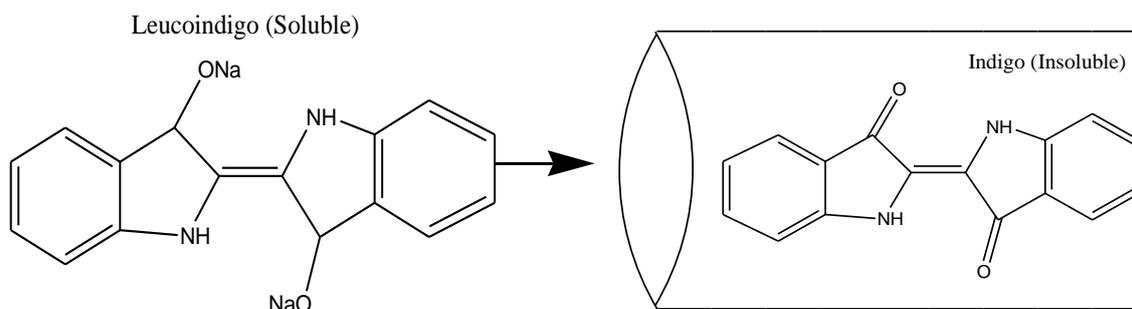


Figure I-8 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble

d) Les colorants directs

Les colorants directs ou substantifs sont solubles dans l'eau, tout comme les colorants anioniques, grâce à la présence de groupes sulfonates. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles, ce qui explique leur résistance limitée aux épreuves humides telles que l'eau, le lavage, la sueur, etc. Ils se distinguent par leur forte affinité pour les fibres cellulosiques (comme le coton), qui ne nécessite pas l'utilisation d'un mordant, et qui est due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire de leurs noyaux aromatiques (figure I-9).

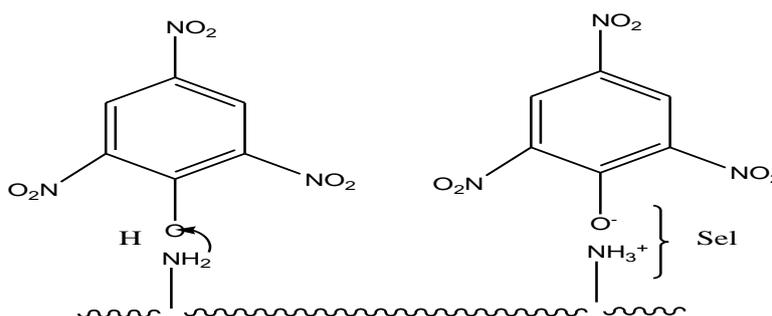


Figure I-9 : Structure d'un colorant direct

e) Les colorants à mordants

Les colorants à mordants sont définis par la présence d'un ligand fonctionnel qui peut réagir fortement avec des sels métalliques. Ces sels sont fixés sur la fibre après un traitement préalable, créant

ainsi une variété de complexes colorés avec le textile. La figure (I-10) présente un exemple typique de cette catégorie de colorants.

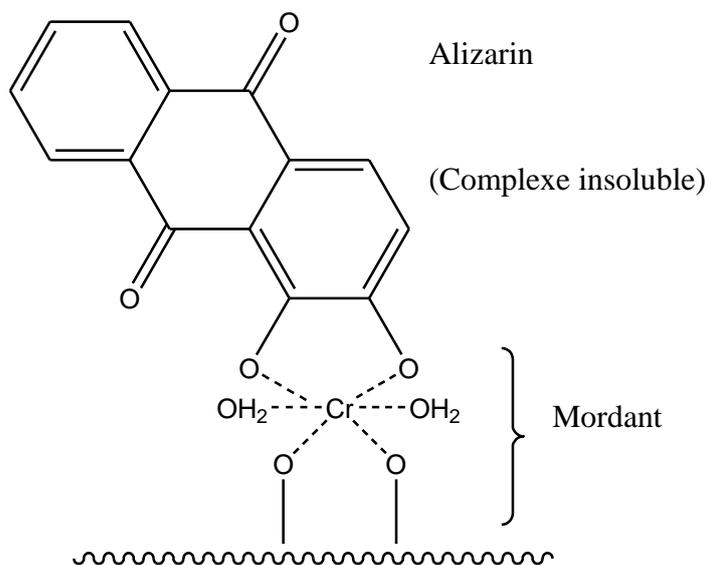


Figure I-10 : Structure d'un colorant à mordant

f) Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont la classe la plus récente de colorants et contiennent des groupes chromophores principalement issus des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine, ainsi qu'une fonction chimique réactive qui leur permet de former une liaison covalente avec les fibres cellulosiques, les fibres animales et les fibres polyamides. Un exemple représentatif de cette famille est présenté sur la figure (I-11).

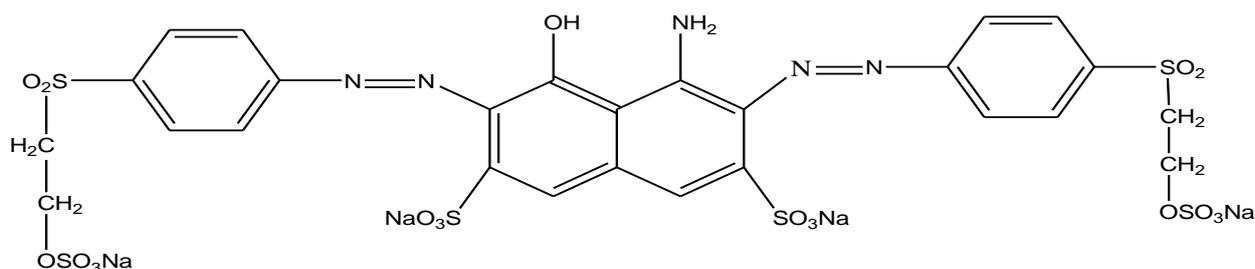


Figure I-11 : Structure du Noir Réactif 5.

g) Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants azoïques insolubles peuvent être fixés sur les fibres de manière directe en réalisant une réaction de couplage entre une base diazotée et un agent de couplage. L'utilisation de ce type de colorants permet généralement d'obtenir des teintures très résistantes sur les fibres cellulosiques [41].

h) Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont caractérisés par leur insolubilité dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme de fines particules en suspension dans le bain de teinture, d'où leur appellation initiale de "colorants dispersés". Ces colorants ont la capacité de se fixer sur les fibres artificielles et synthétiques.

II.4. Toxicité des colorants

D'après une étude croisant les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, les colorants diazo et cationiques sont considérés comme les plus toxiques parmi les colorants synthétiques organiques [42]. Plusieurs études ont montré que les colorants azoïques peuvent être cancérigènes pour les êtres humains [43-47]. Cette propriété cancérigène est principalement due à la formation d'amines aromatiques résultant de la rupture des liaisons azoïques par des réactions chimiques ou enzymatiques [48-51]. Les composés appartenant à la famille des triphénylméthanes présentent un risque similaire à celui des colorants mentionnés précédemment. Les colorants azoïques sont à l'origine de problèmes de santé graves, tels que des allergies cutanées et pulmonaires, ainsi que des cancers de la peau et de la vessie [52-54]. Compte tenu de ces effets nocifs, en particulier pour les colorants azoïques, il est important de limiter leur présence dans notre environnement. Par conséquent, le traitement des eaux usées contenant des colorants doit être mené jusqu'à leur minéralisation complète.

II.5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

La fabrication et l'utilisation de colorants naturels sont considérées comme bien moins polluantes que celles des pigments et des colorants synthétiques, qui génèrent des sous-produits nocifs. Lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans traitement approprié, ils peuvent présenter un danger important pour la faune et la flore [55]. Les colorants synthétiques sont connus pour leur toxicité et leur persistance dans l'environnement. Des études à long terme ont montré que certaines classes de colorants, notamment les colorants azoïques et leurs sous-produits, peuvent être cancérigènes et mutagènes, représentant ainsi un danger pour la santé humaine et animale [56]. Il a également été démontré que plusieurs colorants synthétiques, en particulier ceux de couleur noire et sombre, peuvent être allergènes.

Lorsque les textiles sont teints pour les anoblir, de grandes quantités d'eau sont nécessaires, de l'ordre de 8000 litres par kilogramme de colorant [57]. Les effluents colorés qui en résultent ont un impact sur l'esthétique du milieu et contribuent à l'eutrophisation des cours d'eau. Ils augmentent la turbidité, génèrent des odeurs et réduisent le taux d'oxygène disponible pour l'écosystème aquatique, ce qui peut entraîner un risque potentiel de bioaccumulation et affecter la santé humaine par le biais de la chaîne alimentaire [58]. Ces effluents ont également un effet nocif sur les nappes phréatiques [59].

II.6. Photodégradation des colorants azoïques

Plusieurs recherches ont été menées sur la décomposition des colorants textiles, en particulier sur les colorants azoïques. Des études antérieures ont été menées sur la dégradation photocatalytique du colorant FB 184 en utilisant des semi-conducteurs tels que TiO₂ P25, TiO₂ UV 100 et ZnO. Poulios [60] et son équipe ont mené une étude comparative sur ce processus en exposant les solutions à la fois au rayonnement solaire et à la lumière artificielle. Leurs résultats ont été documentés en 2004.

Dans une étude distincte, Anastasios Sakalis [61] et ses collègues ont examiné quatre colorants azoïques sulfonés - le réactif orange 91, le réactif rouge 184, le réactif bleu 182 et le réactif noir 5 - en utilisant une nouvelle technique électrochimique pour traiter les eaux usées de l'industrie textile.

PARTIE III :
GENERALITES SUR LES BACTERIES

III. Traitement biologique des eaux usées textiles

III.1. Généralités sur les traitements biologiques

Le secteur du textile est l'un des six secteurs industriels responsables de la moitié des flux industriels. Les effluents produits par cette industrie sont souvent très colorés et difficiles à traiter. La couleur des eaux usées est de plus en plus considérée comme un problème important. La majeure partie de ces eaux usées provient du processus d'ennoblissement, qui comprend les prétraitements (désencollage, blanchiment), la teinture ou l'impression et les opérations qui donnent aux fibres textiles des propriétés particulières. Ces informations sont déjà bien documentées dans la littérature. Les méthodes de nettoyage basées sur la biotransformation microbienne des colorants sont une solution possible pour traiter les eaux usées textiles. Des études ont montré que les cultures de bactéries, de champignons et d'algues peuvent partiellement ou complètement dégrader les colorants. Selon le micro-organisme utilisé, le traitement biologique peut être aérobie, anaérobie ou une combinaison des deux. Ces informations ont été rapportées dans des publications scientifiques telles que [62-64].

III.2. Décoloration par les bactéries

Il est possible de trouver des bactéries qui dégradent les colorants dans divers environnements tels que le sol, l'eau et même chez les animaux. Selon la disponibilité d'oxygène, les réactions de transformation peuvent être de type oxydation ou réduction. Plusieurs études ont confirmé la capacité des bactéries à dégrader les colorants, alors que les champignons et les Actinobacteria utilisent plutôt une voie extracellulaire impliquant des enzymes telles que LiP, MnP, laccases, etc. En revanche, les bactéries agissent par voie intracellulaire pour dégrader les colorants, ce qui dépend non seulement de l'activité enzymatique cytoplasmique, mais également de la filtration des molécules à travers la membrane cellulaire [65-67].

Il est courant de trouver des cellules bactériennes cultivées ou collectées dans des stations d'épuration [68, 69] ou des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés [70, 71]. Les recherches sur l'élimination de colorants ou d'ions métalliques se concentrent principalement sur la biodégradation de ces composés par des microorganismes tels que des bactéries ou des champignons. Le tableau (I-2) résume des études de recherche qui ont examiné l'utilisation de différentes biomasses pour traiter des effluents chargés en colorants. Cependant, il y a peu d'informations sur d'autres sources potentielles de cellules bactériennes qui pourraient être utilisées à cette fin.

Tableau I-2 : Espèces fongiques et bactériennes expérimentées en vue d'une biosorption des polluants présents dans les effluents industriels.

Nom de l'espèce	Type	Polluant	pH	Dose de L'adsorbant (g/L)	Concentration du polluant (mg/L)	Température T (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Référence
<i>Achaetomium strumarium</i>	Champignon	Acid Red 88	4	-	10	40	35,55	[72]
<i>Trichoderma tomentosum</i>	Champignon	Acid Red 3R	8,4 4	49,9	85,5	30	84,82	[73]
<i>Corioloopsis</i> sp.	Champignon	Blue Cotton	5	10	50	25	3,63	[74]
<i>Peyronellaea prosopidis</i>	Champignon	Le colorant Scarlet RR	6	1	10	35	0,90	[75]
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Bactérie	Colorant sulfurique	11, 7	1	300	30	769,2	[76]
<i>Shewanella onediensis</i> MR-1	Bactérie	Congo Red	6,5	2	100	35	49,62	[77]
<i>Klebsiella pneumoniae</i> strain AHM	Bactérie	Reactive Orange 16	7	1	50	37	50	[78]

References:

- [1] A. Fujishima, & K. Honda. «Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.» *Nature*, n° 238 (1972): 37-38.
- [2] S.N. Bard, & A.J. Frank. ««Heterogenous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder».» *J. Am. Chem. Soc.* 99, n° 1 (1977): 303–304.
- [3] Z. Long, Q. Li, T. Wei, G. Zhang, & Z. Ren. «Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant.» *Journal of Hazardous Materials* 395 (2020): 122599. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122599>.
- [4] I. Nabi, A.-U.-R. Bacha, F. Ahmad, & L. Zhang. «Application of titanium dioxide for the photocatalytic degradation of macro- and micro-plastics: A review. » *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, n° 5 (2021): 105964. doi:10.1016/j.jece.2021.105964.
- [5] J.-M. Herrmann. «Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. » *Catalysis Today* 53, n° 1 (1999): 115-129.
- [6] S. Guenais, «Contribution de la catalyse hétérogène dénitrations d’effluents radioactifs par l’acide formique (aspects mécanistiques).» 2000: thèse de doctorat – Université de France.
- [7] H. D. Bouras, Z. Isik, E. B. Arıkan, N. Bouras, A. Chergui, H. C. Yatmaz, N. Dizge. «Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on.» *Biochemical Engineering Journal* 146 (2019): 150-159.
- [8] S. Wannapop, A. Somdee, T. Bovornratanaraks. «Experimental study of thin film Fe₂O₃/TiO₂ for photocatalytic Rhodamine B degradation. » *Inorganic Chemistry Communications* 128 (2021): 108585.
- [9] M. S. Athar, M. Danish, M. Muneer. «Fabrication of visible light-responsive dual Z-Scheme (α -Fe₂O₃/CdS/g-C₃N₄) ternary nanocomposites for enhanced photocatalytic performance and adsorption study in aqueous suspension. » *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, n° 4 (2021): 195754.
- [10] T. Govindaraj, C. Mahendran, V. S. Manikandan, J. Archana, & M. Navaneethan. «Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of Ce doped WO₃ nanorods for Rhodamine B dye degradation. » *Materials Letters* 305 (2021): 130705.
- [11] V. Flotron, *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux*. Vol. Thèse de doctorat; Institut national agronomique. Paris Grignon, 2004.
- [12] S. HELALI, «Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l’eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B).» *Thèse de Doctorat*, 2012.

- [13] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown & M. A. Hashib. «Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review. » *Water, Air, & Soil Pollution* 215 (2011): 3-29.
- [14] A. Balcha, O. P. Yadav, T. Dey. «Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. » *Environmental Science and Pollution Research*, 2016: DOI 10.1007/s11356-016-7750-6.
- [15] J. Miao, Z. Jia, H.-B. Lu, D. Habibi, L.-C. Zhang. «Heterogeneous photocatalytic degradation of mordant black 11 with ZnO nanoparticles under UV–Vis light. » *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014): 1636-1641.
- [16] A. Buthiyappan, A. R. Abdul Aziz and W. M. Ashri Wan Daud. «Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. » *Rev Chem Eng*, 215.
- [17] H. Zeghioud, N. Khellaf, H. Djelal, A. Amrane, M. Bouhelassa. « Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design- A Review. » *Chemical Engineering Communications*, 2016: doi:10.1080/00986445.2016.1202243.
- [18] Y. Mokhbi, M. Korichi, H. M. Sidrouhou, K. Chaouche. «Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. » *Energy Procedia* 50 (2014): 559 – 566.
- [19] A. Piscopo. «Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau.» *Thèse de doctorat, Metz*, 2002.
- [20] S. Mozia. «Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. » *Separation and Purification Technology* 73 (2010): 71–91.
- [21] C. B. Ong, L. Y. Ng, A. W. Mohammad. «A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. » *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018): 536-551.
- [22] G. A. Cerrón-Calle, A. J. Aranda Aguirre, C. Luyo, S. Garcia-Segura, H. Alarcón. «Photoelectrocatalytic decolorization of azo dyes with nano-composite oxide layers of ZnO nanorods decorated with Ag nanoparticle.» *Chemosphere*, 2018: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.003.
- [23] T. An, Y. Xiong, G. Li, C. Zha, X. Zhu. «Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor. » 152, n° (1-3) (2002): 155–165. Doi: 10.1016/s1010-6030 (02) 00211-3.

- [24] A. Balcha, O. P. Yadav, T. Dey. «Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. » *Environmental Science and Pollution Research*, 2016: DOI 10.1007/s11356-016-7750-6.
- [25] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, «Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. » *Chemical Reviews* 114, n° 19 (2014): 9919-9986.
- [26] N. Daneshvar, D. Salari, and A. R. Khataee, “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 157, no. 1, pp. 111–116, 2003.
- [27] M. M. Le Fustec and M. le Fustec, *Technologie des matières et industries textiles*. Eyrolles, 1962.
- [28] J. Lederer, “[The food additives]. Chapter 5. [French],” [Modern Encycl. Aliment. Hyg. Encycl. Mod. l’hygiene Aliment. 1986.
- [29] D. K. Singh et al., “Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water,” *Appl. Catal. B Environ.* vol. 31, no. 2, pp. 145–157, 2001.
- [30] D. K. Singh and B. Srivastava, “Basic dyes removal from wastewater by adsorption on rice husk carbon,” 2001.
- [31] M. S. Benselem, U. L. B. M. Hidi, U. L. B. M. Hidi, U. L. B. M. Hidi, and U. L. B. M. Hidi, “Mémoire,” 2020.
- [32] J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, R. E. Kirk, and D. F. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley & Sons, 1996.
- [33] M. Aksel and Z. Aida, “Mémoire,” 2022.
- [34] F. Harrlekas, “Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l’industrie de textile,” *Autre. Inst. Natl. Polytech. Lorraine*, 2008.
- [35] M. N. Crepy, “Dermatoses professionnelles aux colorants,” *Doc. Pour le médecin du Trav.*, no. 100, pp. 565–576, 2004.
- [36] R. Perrin and J.-P. Scharff, *Chimie industrielle*. Masson, 1993.
- [37] U. Pagga and D. Brown, “The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests,” *Chemosphere*, vol. 15, no. 4, pp. 479–491, 1986.
- [38] N. Barka, “L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté,” *Univ. Ibn Zohr Fac. Des Sci. D’Agadir, Maroc*, 2008.
- [39] Y. Bentahar, “Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l’adsorption de l’arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse.” *COMUE Université Côte d’Azur (2015-2019); Université Abdelmalek Essaâdi ...*, 2016.

- [40] C. Souheyla, "Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse," Mémoire Présenté Magister, Univ. Mentouri Constantine, 2010.
- [41] K. Hunger, *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications*, WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Editor), (2003).
- [42] H. Zollinger, *Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes pigm.* VCH, 1987.
- [43] R.D. Combes, Haveland-Smith RB: A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 98 (1982) 101-243.
- [44] B. Chen: Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: Chemostat pulse technique and dose-response analysis, *Process Biochem.*, 41 (2006) 1529-1538.
- [45] A.J. Percy, N. Moore, J.K. Chipman: Formation of nuclear anomalies in rat intestine by benzidine and its biliary metabolites, *Toxicology*, 57 (1989) 217-223.
- [46] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, S. Ueno, N. Susa, K. Ishida, N. Kawamura, K. Sekihashi, Y.F. Sasaki: The comet assay in eight mouse organs: Results with 24 azo compounds. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 465 (2000)11-26.
- [47] G.S. Heiss, B. Gowan, E.R. Dabbs: Cloning of DNA from a rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiol. Lett.*, 99 (1992) 221-226.
- [48] U. Pagga, D. Brown: The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15 (1986) 479-491.
- [49] M.A. Brown, S.C. De Vito: Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 23 (1993) 249-324.
- [50] K. Chung, G.E. Fulk, and A.W. Andrews: Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 42 (1981) 641-648.
- [51] F. Rafii, J.D. Hall, C.E. Cerniglia: Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by clostridium species from the human intestinal tract, *Food chem. Toxicol.* 35 (1997) 897-901.
- [52] M.K. Sharma, R.C. Sobti, Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*, *Mutat. Res.*, 65 (2000) 27-38.
- [53] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, 77 (2001) 247-255.

- [54] S. Papié, N. Koprivanac, A.L. Bozié, A. Metes, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes Pigm.*, 62 (2004) 291-298.
- [55] R. Fghire, H. Elbouhali, M. Esshaimi, et A. Khouhaddou, Introduction sur l'industrie des colorants synthétiques, (2006).
- [56] J.M. Stellman, A. Donagi, A. Aladjem, et M. Chzartz, Encyclopédie de sécurité et santé au travail. Genève: Bureau International du Travail. (2002).
- [57] Ecotintes. Pourquoi colorants naturels?. Consulté le 14 avril 2015. (2007). ; Disponible sur <http://www.ecotintes.com/fr/book/export/html/58>.
- [58] H. Trabelsi, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse de Doctorat. Université de Monastir, 159p. (2014).
- [59] S. Guiza, M. Bagane, Processus de transport de matière interne au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle. *Revue de génie industriel*, pp. 3-11, 2012.
- [60] E. T. D. E. La and R. Scientifique, "Amel ALOUI," 2010.
- [61] A. Sakalis, D. Ansorgová, M. Holčapek, P. Jandera, and A. Voulgaropoulos, "Analysis of sulphonated azodyes and their degradation products in aqueous solutions treated with a new electrochemical method," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 84, no. 11, pp. 875–888, 2004.
- [62] T. Zimmermann, F. Gasser, H. G. Kulla, and T. Leisinger, "Comparison of two bacterial azoreductases acquired during adaptation to growth on Azo Dyes," *Archives of Microbiology*, vol. 138, no. 1, pp. 37–43, 1984.
- [63] P.P. Vijaya., S. Sandhya, Decolorization and Complete Degradation of Methyl Red by a Mixed Culture, *The Environmentalist*, vol. 23, no. 2, pp. 145–149, 2003.
- [64] L. Singh, V.P. Sing, Textile Dyes Degradation, A Microbial Approach for Biodegradation of Pollutants, Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters, Environmental Science and Engineering, Springer International Publishing Switzerland, pp. 187-204, (2015).
- [65] J.R. Aspland, Textile dyeing and coloration, Research Triangle Park, American Association of Textile, Chemists and Colorists, (1997).
- [66] PPAH, Pollution Prevention and Abatement Handbook, Dye Manufacturing. World Bank Group, pp. 298–301, (1998).
- [67] K.M. Kodam and Y. M. Kolekar, "Bacterial degradation of textile dyes," *Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters*, pp. 243–266, 2014.
- [68] A.I. Zouboulis, M.X. Loukidou, K.A. Matis, Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, *Process Biochem.*, 39 (2004) 909–916

- [69] K. Vijayaraghavan, Y. Yun, Utilization of fermentation waste (*Cyanobacterium glutamicum*) for biosorption of reactive black 5 from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 141 (2007) 45-52.
- [70] K. Vijayaraghavan, M.H. Han, S.B. Choi, Y. Yun, Biosorption of reactive black 5 by *Cyanobacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrice. *Chemosphere*, 68 (2007)1838-1845.
- [71] L.A. Teles de Vasconcelos, C.G. Gonzalez Beça, Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution. 1. Pb (II), *Eur. Water Pollut. Contr.* 4 (1) (1994) 41–51.
- [72] P.O. Bankole, A.A. Adekunle, S.P. Govindwar, Enhanced decolorization and biodegradation of Acid Red 88 dye by newly isolated fungus, *Achaetomium strumarium*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (2) (2018) 1589-1600.
- [73] X. Hea, C. Songa, Y. Lia, N. Wanga, L. Xua, X. Hanb, D. Weic, Efficient degradation of Azo dyes by a newly isolated fungus *Trichoderma tomentosum* under non-sterile conditions, *Ecotoxicol. Environ. Safe*, 150 (2018) 232–239.
- [74] C. Munck, E. Thierry, S. Gräble, S.H. Chen, A.S.Y. Ting, Biofilm formation of filamentous fungi *Coriopsis* sp. on simple muslin cloth to enhance removal of triphenylmethane dyes, *J. Environ. Manage*, 214 (2018) 261-266.
- [75] P.O. Bankole, A.A. Adekunle, O.F. Obidi, V.V. Chandanshive, S.P. Govindwar, Biodegradation and detoxification of Scarlet RR dye by a newly isolated filamentous fungus, *Peyronellaea prosopidis*, *Sustainable Environment Research* (2018), doi: 10.1016 /j.serj.2018.03.001.
- [76] T.A. Nguyen, C-C. Fu, R-S. Juang, Biosorption and biodegradation of a sulfur dye in high-strength dyeing wastewater by *Acidithiobacillus thiooxidans*, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 265-271
- [77] W. Liu, L. Liu, C. Liu, Y. Hao, H. Yang, B. Yuan, J. Jiang, Methylene blue enhances the anaerobic decolorization and detoxication of aze dye by *Shewanella onediensis* MR-1, *Biochem. Eng. J.*, 110 (2016) 115-124.
- [78] M.A. Kumar, S. Poonam, V.V. Kumar, G. Baskar, M. Seenuvasan, D. Anuradha, S. Sivanesan, Mineralization of aromatic amines liberated during the degradation of a sulfonated textile colorant using *Klebsiella pneumoniae* strain AHM, *Process Biochem.*

CHAPITRE II :
MATERIEL ET METHODE

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons les propriétés physico-chimiques d'un colorant spécifique, le Rouge Congo, ainsi que les approches expérimentales et analytiques utilisées pour éliminer le substrat. Ces méthodes incluent l'adsorption, une technique non destructive, ainsi que la photolyse directe aux UV et les procédés d'oxydation avancée, qui sont des techniques destructrices.

II.2. Préparation de biosorbant (Biomasse)

Nous avons choisi d'utiliser une souche spécifique d'Actinobactéries, *Saccharothrix algeriensis* NRRL B-24137T (DSM 44581T), dans nos travaux. Cette souche en particulier a été découverte pour la première fois par Zitouni et al [1] dans un échantillon de sol prélevé dans la palmeraie de l'oasis d'Adrar, située dans le sud-ouest de l'Algérie. Pour favoriser sa croissance, nous avons inoculé la souche dans un milieu à base de bouillon de Sabouraud-dextrose (SDB), similaire à celui utilisé par Bouras et al. [2]. Le microorganisme a été placé dans un dispositif d'agitation et incubé à une vitesse de rotation de 250 tours par minute, à une température de 30 °C. Après une période de 72 heures, la culture bactérienne a été séparée en deux fractions, la biomasse et le surnageant, en utilisant une centrifugeuse fonctionnant à 6000 tours par minute pendant 5 minutes. Pour la production de notre biosorbant (Fe-SA), nous avons réalisé une étape consistant à mélanger 300 mL d'une solution aqueuse contenant 100 mM de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec 100 mL du liquide de culture préalablement séparé. Le mélange obtenu a ensuite été soumis à une réaction de 24 heures, à une température de 70°C. Une fois la réaction terminée, la solution a été centrifugée et la biomasse résultante a été séchée pendant 24 heures à une température de 60°C.

II.3. Préparation de l'adsorbat (Colorant) :

Le colorant Rouge Congo est un membre de la famille des colorants directs. Le tableau (II-3) fournit un aperçu des caractéristiques physico-chimiques essentielles de ce colorant.

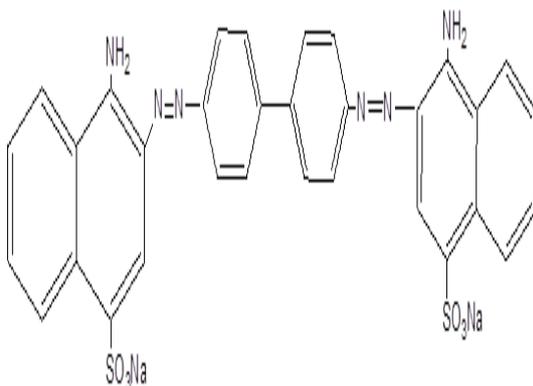


Figure II-12 : Structure chimique du Rouge de Congo.

Nous avons préparé une solution initiale d'une concentration de 100 mg/L en dissolvant une quantité appropriée du colorant Rouge Congo (RC) dans de l'eau distillée. Les solutions subséquentes de différentes concentrations sont obtenues en diluant la solution initiale. La formule chimique de ce colorant est illustrée dans la figure (II-12).

Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge de Congo

<i>Colorant</i>	Rouge de Congo (RC)
<i>Type</i>	Anionique
<i>Formule chimique</i>	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	696,66 g/mol
<i>Utilité</i>	Textiles
<i>Solubilité dans l'eau</i>	Elevée
<i>Longueur d'onde (max)</i>	$\lambda=500$ nm

II.4. Méthodes analytiques

II.4.1. Traitement par adsorption

Les essais d'adsorption sont menés en utilisant une méthode de lot, conformément à un protocole expérimental spécifique. Dans cette procédure, 5 mg de matériau biosorbant, préalablement séché, sont ajoutés à des tubes en verre contenant 5 mL d'une solution de Rouge Congo (RC) à une concentration donnée. Les tubes sont ensuite placés sur un agitateur rotatif, fonctionnant à une vitesse de 250 tr/min,

et maintenus à une température constante de 30 °C pendant une durée prédéterminée. Après cela, le liquide sus-pensionné est extrait et soumis à une analyse pour mesurer la concentration résiduelle du colorant, en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible (modèle UviLine 9400C). La longueur d'onde correspondant au pic d'absorption maximal du colorant est utilisée pour cette mesure, comme indiqué dans le tableau (II-3), figure (II-13 (A) et (B)).

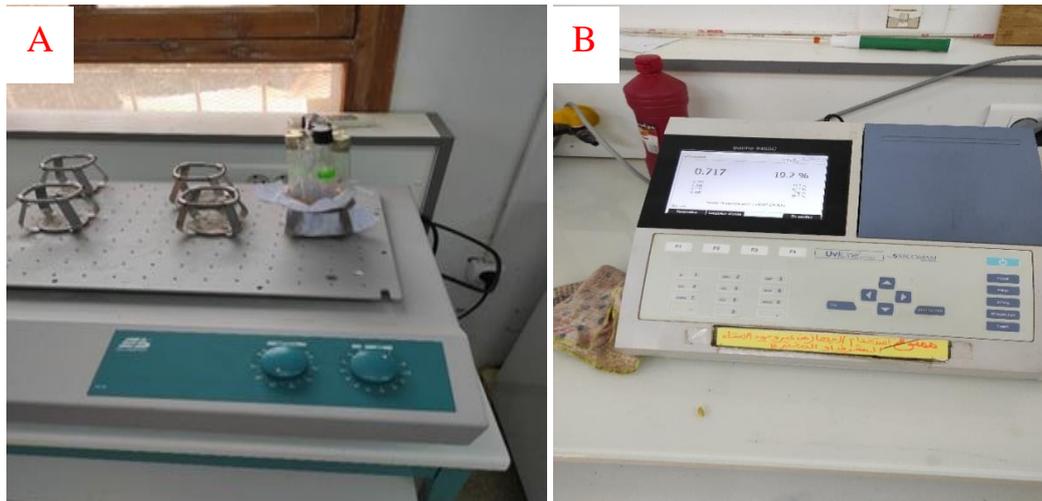


Figure II-13 : (A) Agitateur rotatif, (B) spectrophotomètre UV-Visible

II.4.2. Traitement par photocatalyse

Dans un bécher, nous combinons une solution préparée de 25 mL à une concentration spécifique de colorant avec une quantité de Fe-SA de 25 mg. Afin d'optimiser l'activation du Fe-SA, nous utilisons une lampe UV externe, tandis qu'un agitateur magnétique assure l'homogénéité de la solution (voir figure II-14). Pour éviter toute influence de la lumière ambiante, le réacteur, l'agitateur et la lampe sont placés dans une enceinte. À des intervalles de temps de 5, 15, 30, 60 et 120 minutes, nous prélevons des échantillons, que nous filtrons et analysons à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (modèle UviLine 9400C).



Figure II-14 : Dispositif Photocatalyse

La mesure de la quantité de soluté adsorbé est exprimée en mg de soluté par gramme de matériau biosorbant, conformément à la relation II-1.

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{II-1})$$

La relation (II-2) donne la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{II-2})$$

q_t : Capacité de biosorption à l'instant t .

q_e : Capacité de biosorption à l'équilibre.

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution de l'adsorbat (L).

m : Masse du biosorbant (g).

II.5. Etude paramétrique

II.5.1. Expérience en batch

Nous avons réalisé des expériences pour traiter le colorant RC en utilisant à la fois l'adsorption et la photocatalyse, en tenant compte de divers facteurs tels que le temps, le pH et la concentration initiale du colorant. Pour ajuster le pH de la solution, nous avons utilisé de l'acide chlorhydrique dilué ou de l'hydroxyde de sodium dilué. Enfin, nous avons analysé les filtrats à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible pour mesurer les concentrations résiduelles des colorants.

II.5.2. Etude des isothermes

Nous avons réalisé des essais d'adsorption et de photocatalyse en utilisant des quantités de biomasse Fe-SA de 5 mg et 25 mg en contact avec des volumes de solution de 5 mL et 25 mL de RC, respectivement.

Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné l'influence de la concentration initiale du colorant sur la biomasse Fe-SA en variant la concentration initiale de Rouge de Congo de 5 à 40 mg/L. Les mêmes ratios entre la quantité de solide et la quantité de liquide ont été maintenus que précédemment. Le temps de contact a été déterminé en fonction du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre en fonction de la cinétique d'adsorption.

II.6. Modélisation des cinétiques de biosorption

L'évaluation de l'efficacité de purification d'un biosorbant implique l'analyse de sa cinétique d'adsorption (ou de photodégradation) qui permet de suivre l'adsorption progressive du polluant au fil

du temps. La cinétique fournit des indications sur le mécanisme d'adsorption ainsi que sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide [3]. Différents modèles disponibles dans la littérature sont utilisés pour représenter la vitesse d'adsorption d'un matériau. Parmi ces modèles, on peut citer le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre) et le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

II.6.1. Modèle de Lagergren

La formule de Lagergren, introduite par [4], propose une approximation de premier ordre pour décrire l'adsorption dans un système liquide-solide. Ce modèle cinétique non réversible a été utilisé par de nombreux chercheurs pour caractériser l'adsorption de composés organiques et inorganiques sur des surfaces solides à structure complexe. La vitesse d'adsorption est déterminée par la quantité adsorbée q_t , et sa représentation est la suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II-3})$$

Où

- k_1 : Constante cinétique de pseudo-premier-ordre (min^{-1}),
- q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g),
- q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),
- t : Temps (min).

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

$$\ln (q_e - q_t) = k_1 t + \ln q_e \quad (\text{II-4})$$

En traçant $\ln \left(\frac{q_e - q_t}{q_e} \right)$ en fonction du temps t , on peut obtenir et déterminer la constante de vitesse d'adsorption k_1 .

II.6.2. Modèle de Blanchard

Une méthode alternative pour examiner la cinétique de sorption repose sur l'utilisation de l'expression de Blanchard [5], qui utilise une approximation de pseudo-deuxième ordre. Cette formule a été linéarisée par Ho [6]. Ce modèle propose une relation entre la vitesse d'adsorption et le carré de la quantité adsorbée, et peut être formulé comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II-5})$$

L'intégration de l'équation (II-5) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II-6})$$

Où

k_2 : Représente la constante cinétique de pseudo-second ordre (g/mg min).

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de l'adsorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante:

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{II-7})$$

II.7. Modèles d'isothermes

De nombreux chercheurs ont exploré différentes approches, à la fois théoriques et expérimentales, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant à l'équilibre et la concentration à laquelle cette fixation se produit. Ces relations, connues sous le nom d'isothermes, ne sont pas liées à la cinétique, mais elles se basent sur la répartition spécifique du soluté entre les phases liquide et solide à l'équilibre, une répartition qui peut être modélisée. Les modèles mathématiques permettent ainsi de corréler la concentration du soluté en solution avec la quantité adsorbée par unité de masse. Dans la suite, nous présenterons quelques modèles couramment utilisés dans les procédés par lots. Dans la pratique, on observe que la masse d'adsorbant ne peut retenir une quantité illimitée de substance : elle atteint un point de saturation. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par tous les modèles disponibles, nous aborderons donc certains modèles largement utilisés dans ce domaine.

II.7.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle empirique est fréquemment utilisé pour interpréter les observations lors de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse. Il postule que le solide a une capacité d'adsorption limitée, q_{max} en raison d'un nombre restreint de sites d'adsorption disponibles (formant une couche monomoléculaire). Voici un récapitulatif de ses principales caractéristiques. À une température constante, la quantité adsorbée, q , est liée à la capacité maximale d'adsorption, q_{max} , à la concentration d'équilibre du soluté, C_e , et à la constante d'affinité, K_L , par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II-8})$$

L'exploration de l'équation (II-8) a conduit à des transformations linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les diverses formes linéaires décrites dans la littérature, deux d'entre elles sont largement employées :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II-9})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II-10})$$

Où

- C_0 : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),
- C_e : Concentration résiduelle (à l'équilibre) du soluté non adsorbé (mg/L).
- K_L : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg),
- q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg/g).
- q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Une équation fréquemment utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption est basée sur des fondements théoriques solides. L'isotherme de Langmuir présente plusieurs caractéristiques notables, telles que sa simplicité et la signification physique des paramètres qu'elle permet d'évaluer, à savoir q_m et K_L . La valeur de K_L est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface solide, tandis que la valeur de q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de matériau solide recouvert par une monocouche. La simplicité de l'isotherme de Langmuir découle des hypothèses restrictives du modèle, qui considèrent l'équivalence de tous les sites d'adsorption et l'indépendance de l'énergie d'adsorption par rapport au taux de couverture de la surface. Ainsi, aucune interaction n'est supposée exister entre les espèces adsorbées adjacentes sur la surface. Les caractéristiques fondamentales de l'isotherme de Langmuir peuvent également être exprimées en termes d'un facteur de séparation constant ou d'un paramètre d'équilibre sans dimension, qui permet de prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, R_L , est défini par l'équation (II-12) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II-12})$$

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

II.7.2. Modèle de Freundlich

L'équation mentionnée est couramment employée pour présenter de façon pratique l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du matériau solide. Elle est exprimée de la manière suivante [15]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II-13})$$

Où

- K_F et $\frac{1}{n}$: Les constantes de Freundlich sont utilisées pour représenter la capacité et l'affinité d'adsorption.

Lorsque cette équation est linéarisée, elle conduit à la relation suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (\text{II-14})$$

Les paramètres de Freundlich, qui sont obtenus expérimentalement à une température spécifique, représentent des constantes distinctives pour le système adsorbant-adsorbé. Contrairement à ce qui est souvent mentionné, ce modèle ne suppose pas l'existence d'une capacité d'adsorption maximale. Il est spécifique aux environnements dilués et prend en compte les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé. Dans cette équation, le paramètre K_F peut être interprété comme un coefficient d'adsorption, représentant la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'état d'équilibre. D'autre part, le paramètre $\frac{1}{n}$ est une mesure de l'intensité ou de l'hétérogénéité de l'adsorption à la surface. Si $\frac{1}{n}$ est égal à 1, la distribution entre les deux phases est indépendante de la concentration. En revanche, si $\frac{1}{n}$ est inférieur à 1, l'isotherme présente une similarité avec celui de Langmuir (appelé isotherme de type L). Enfin, si $\frac{1}{n}$ est supérieur à 1, cela suggère une forte interaction entre l'adsorbé et l'adsorbant.

II.8. Modélisation des équilibres de biosorption

Une variété de modèles mathématiques ont été développés pour représenter les données expérimentales liées aux équilibres de biosorption. Ce phénomène, qui implique en partie le transfert de matière d'un soluté d'un liquide vers un solide, est généralement étudié à l'aide d'isothermes d'adsorption. Ces isothermes permettent de caractériser les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé en évaluant l'impact de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants. En 1972, l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [16] a proposé une classification des isothermes en six types, comme illustré dans la figure (II-15), après avoir examiné de nombreuses études publiées par des chercheurs travaillant dans le domaine de l'adsorption.

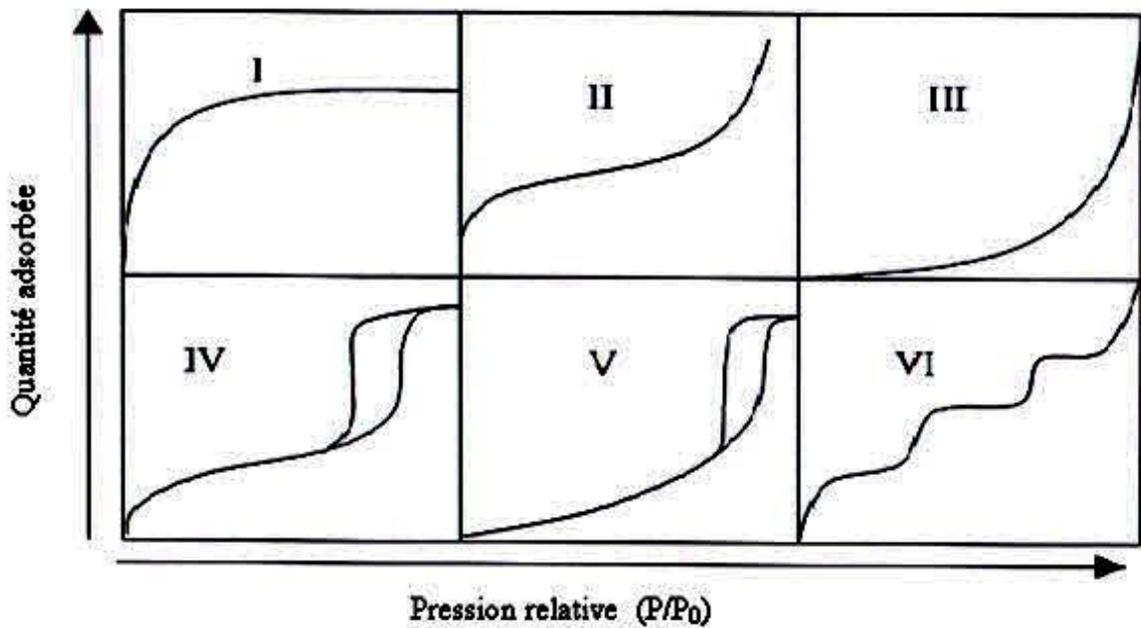


Figure II-15: Les différents types d'isothermes d'adsorption. (IUPAC, 1972).

II.9. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, il a été identifié quatre principales classes d'isothermes, connues sous les noms de **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition constante). La figure (II-16) donne un aperçu de la forme caractéristique de chaque type d'isotherme.

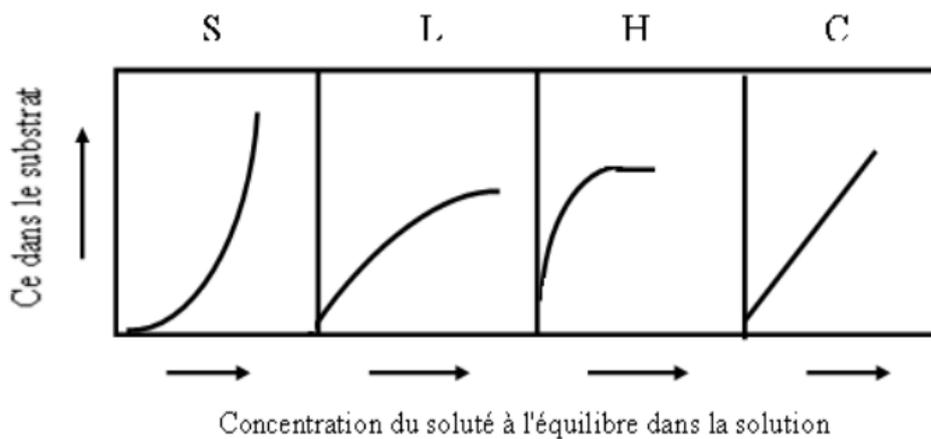


Figure II-16 : Classification des isothermes d'adsorption [17]

Référence :

- [1] A. Zitouni, L. Lamari, H. Boudjella, B. Badji, N. Sabaou, A. Gaouar, F. Mathieu, A. Lebrihi, D.P. Labeda, *Saccharothrix algeriensis* sp. nov., isolated from Saharan soil, International journal of systematic and evolutionary microbiology 54 (4) (2004) 1377–1381 <https://doi.org/10.1099/ijs.0.02679-0>
- [2] N. Bouras, F. Mathieu, N. Sabaou, A. Lebrihi, Nutritional requirements for the production of dithiopyrrolone antibiotics by *Saccharothrix algeriensis* NRRL B-24137, Enzyme and Microbial Technology 39 (7) (2006) 1423–1429 <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.03.030>
- [3] O. Ceyhan, D. Baybas, Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethyl ammonium Bentonite, Turk. J. Chem., 25 (2001) 193-200.
- [4] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, K sven. Vetenskapsak. Handl., 24 (1898) 1-39.
- [5] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. Water Res., 18 (1984) 1501-1507.
- [6] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. Can. J. Chem. Eng., 76 (1998) 822-827.
- [7] E. Bulut, M. Ozacar, I. Sengil, Adsorption of Malachite Green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. Microp. Mesop. Mater., 115 (2008) 234– 246.
- [8] R. Venckatesh, T. Amudha, S. Rajeshwari, Kinetics and equilibrium studies of adsorption of Direct Red-28 onto punica granatum carbon, Inter. J. Eng. Technol., 2 (6) (2010) 2040-2050.
- [9] J. Weber, Jr. Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Wiley interscience, N Y, Chap. 5 (1972) 199-259.
- [10] R.R. Karri, J.N. Sahu, N.S. Jayakumar, Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 80 (2017) 472–487.
- [11] S.H. Siddiqui, The removal of Cu²⁺, Ni²⁺ and Methylene Blue (MB) from aqueous solution using Luffa Actangula Carbon: Kinetics, thermodynamic and isotherm and response methodology, Groundwater for Sustainable Development, 6 (2018) 141–149.
- [12] R.A. Khan Rao, A. Khatoon, Adsorption characteristics of chemically modified Caryota urens seeds for the removal of Cu (II) from aqueous solution: Isotherms and kinetic studies, Groundwater for Sustainable Development, 2-3 (2016) 42–52.

- [13] K. Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater. B*133 (2006) 304–308.
- [14] C. Theivarasu, S. Mysamy, Equilibrium and Kinetic adsorption studies of Rhodamine B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shells a new adsorbent, *Inter. J. Eng. Sci. Tech.*, 2 (11) (2010) 6284-6292.
- [15] H.M.F. Freundlich, « Over the adsorption in solution », *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385-471.
- [16] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.* 57(4) (1985) 603.
- [17] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Sci.*, 47 (1974) 755–765.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Les essais d'étalonnage du colorant (RC) ont été réalisés en utilisant des solutions diluées à une longueur d'onde spécifique, ce qui a révélé une corrélation linéaire satisfaisante et confirmé la faisabilité de l'analyse de ce colorant par cette méthode. Les quantités du colorant ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (modèle UviLine 9400C), en utilisant des cuves en verre ayant une épaisseur optique de 1 cm.

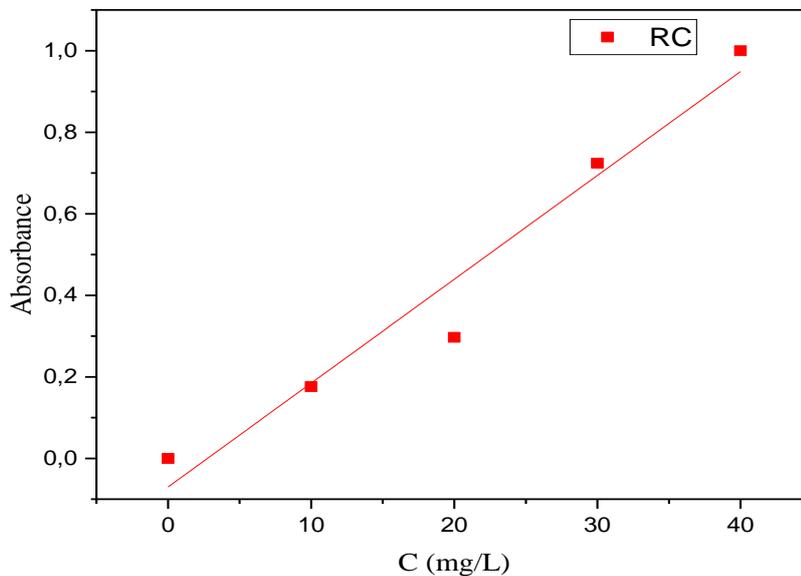


Figure III-17 : La courbe d'étalonnage de Rouge de Congo

III.2. Effet du temps de contact :

Dans le but de comparer les deux méthodes, nous avons généré une courbe en fonction de différentes durées de traitement pour une concentration de 40 mg/L (Figure III-19). Ce paramètre revêt une importance particulière pour déterminer le temps requis pour atteindre l'équilibre, ce qui sera ensuite utilisé dans la construction des isothermes d'adsorption. Le taux de décoloration augmente progressivement avec le temps de traitement, atteignant un plateau après 60 minutes pour une concentration de RC de 40 mg/L. Nous avons effectué cette comparaison en évaluant le taux de décoloration obtenu après 60 minutes de réaction, ce qui correspond à une comparaison des quantités adsorbées. Les valeurs obtenues pour l'adsorption sont de 27%, tandis que pour la photocatalyse, le taux de décoloration atteint 40%. Ces résultats démontrent que le procédé de photocatalyse présente le rendement de décoloration le plus élevé pour le polluant RC, selon nos observations.

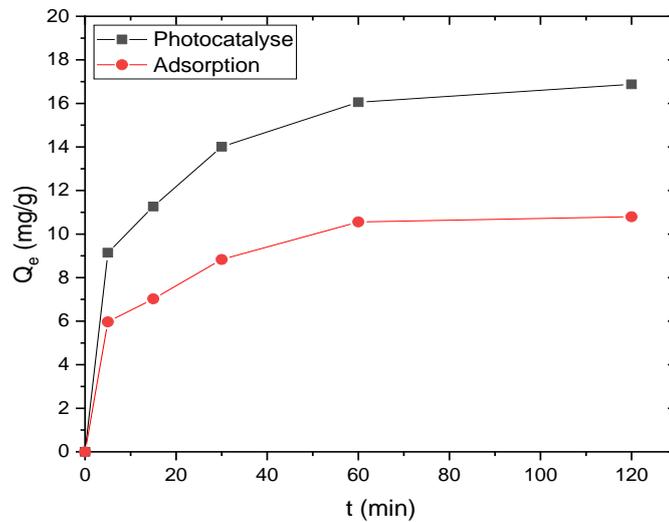


Figure III-18 : Effet du temps de contact sur la décoloration du RC ($T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH naturel)

III.3. Effet du pH initial de la solution

Dans le cadre de cette étude, nous avons identifié le pH de la solution initiale comme le premier paramètre à optimiser. Nous avons exploré l'impact du pH sur la dégradation du colorant RC en utilisant le procédé photocatalytique, en testant une plage de pH allant de 2 à 10. Les autres paramètres tels que la concentration du polluant (40 mg/L), la température (30 °C) et la vitesse d'agitation (250 tr/min) sont restés constants. L'analyse des effets du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique est d'une grande complexité en raison des multiples rôles qu'il peut jouer, tels que décrits dans les références [1, 2]. Nos résultats révèlent une diminution du taux de dégradation photochimique du polluant à mesure que le pH initial de la solution augmente, comme le montre la figure (III-19). Cependant, nous avons constaté que l'élimination maximale du colorant est obtenue à un pH de 2,0. Des études antérieures ont également souligné l'influence significative du pH sur la transformation des colorants synthétiques en solution aqueuse, et une plage optimale de pH entre 2 et 4 a été rapportée dans la littérature [3, 4].

Cette expérience met en évidence une relation entre le pH du milieu et la valeur de Q_t , où une diminution du pH conduit à une augmentation de la valeur de Q_t dans un environnement acide. En revanche, dans un milieu basique, les valeurs de Q_t diminuent. Ces observations suggèrent que le colorant étudié est efficacement adsorbé par les ions de Fe en milieu acide. Cette interaction peut être expliquée par la présence d'une charge négative à la surface de notre biosorbant Fe-SA et la présence d'ions H^+ , qui favorisent les attractions électrostatiques entre la surface d'adsorbant et le colorant. Cependant, en milieu basique, la surface de Fe-SA est chargée positivement, entraînant ainsi une

répulsion électrostatique entre le colorant RC et la surface d'adsorbant étudiée. Nous avons obtenu une efficacité de photodégradation élevée de 52%. Cependant, il est intéressant de souligner que l'augmentation du pH semble avoir un impact négatif sur la dégradation du colorant. À un pH =10, nous avons observé une efficacité de dégradation minimale de 16%. Cette variation de l'efficacité de dégradation peut être attribuée à des facteurs électrostatiques, où la charge positive de la surface du biosorbant à faible pH renforce les forces d'attraction entre la biomasse et le colorant [5-7]. Une autre explication possible est la présence d'ions OH^- abondants à des pH élevés, qui pourraient entrer en compétition avec le colorant anionique et réduire le taux de dégradation du polluant [8].

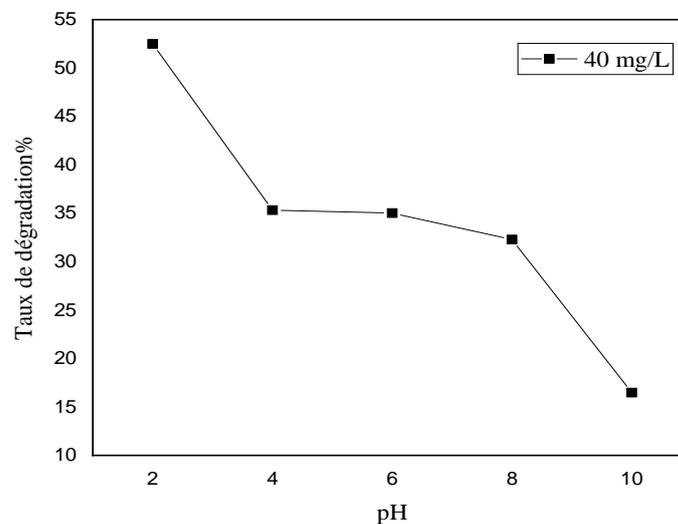


Figure III-19 : Effet du pH sur la dégradation du colorant RC

III.4. Effet de concentration initiale du colorant

L'observation visuelle dans la figure (III-20) met en évidence l'impact de la concentration du colorant sur l'efficacité des processus de biosorption et de photocatalyse. Nous avons examiné l'effet de la charge du colorant RC sur la capacité d'adsorption et de photocatalyse du biosorbant Fe-SA, en explorant une plage de concentrations initiales allant de 0 à 40 mg/L. Les données montrent une augmentation progressive de la capacité d'adsorption du colorant à mesure que sa concentration initiale augmente, jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre. Les profils obtenus pour ces isothermes présentent une similitude avec ceux de l'isotherme de type I, un modèle qui a également été identifié dans des études antérieures [9, 10].

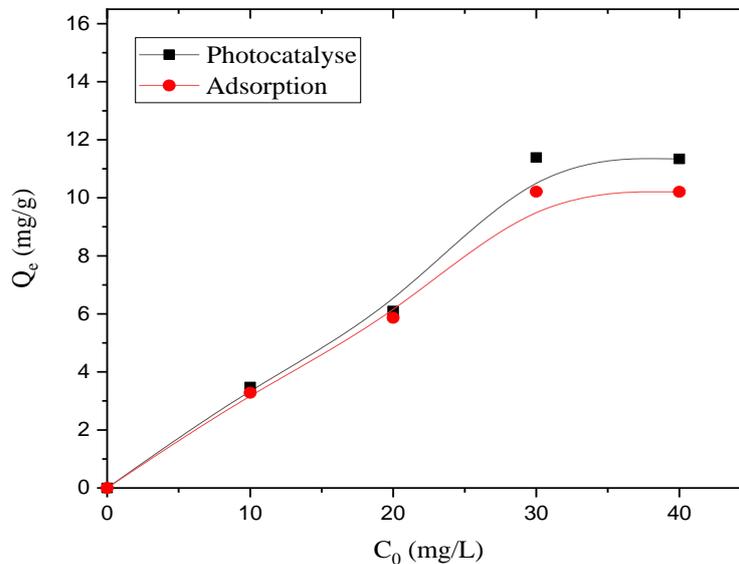


Figure III-20 : Effet de la concentration initiale sur la dégradation du colorant RC par les deux procédés ($T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH naturel).

III.5. Modélisation cinétique de la photodégradation et l'adsorption du colorant RC

La cinétique de dégradation du colorant RC peut être analysée en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) et de pseudo-second ordre. L'ajustement entre les données expérimentales et les prédictions du modèle est évalué en utilisant les coefficients de détermination (R^2). Ainsi, une valeur de R^2 se rapprochant de 1 indiquera le modèle le plus approprié pour décrire avec précision la cinétique. Cette concordance peut également être établie en comparant les valeurs expérimentales aux valeurs théoriques déduites des équations correspondantes.

III.5.1. Formes linéaires des modèles cinétiques utilisées

III.5.1.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Selon cette approche, la vitesse cinétique est supposée être proportionnelle à la concentration résiduelle du soluté dans le liquide. Pour analyser la dégradation du Rouge de Congo, nous avons utilisé des graphiques présentant des représentations linéaires du logarithme de $(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t), comme illustré dans la figure (III-21). Ces graphiques ont permis de déterminer les paramètres de vitesse (k_1) ainsi que les coefficients de détermination correspondants, répertoriés dans le tableau (III-4).

III.5.1.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Dans une approche cinétique alternative non conventionnelle, le modèle pseudo-second-ordre propose que la vitesse de disparition d'un soluté dans une phase liquide est directement liée au carré de sa concentration dans cette même phase. Dans la figure (III-22), les graphiques illustrent les relations linéaires entre t/q_t et t pour la dégradation du Rouge de Congo sur le biosorbant. À partir de ces graphiques, les valeurs de K , q_e et les coefficients de détermination ont été calculées et sont répertoriées dans le tableau (III-4).

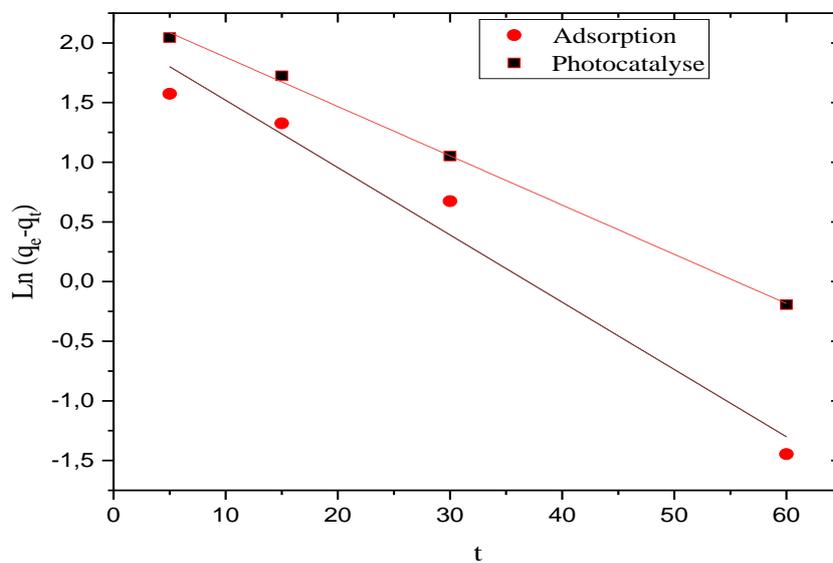


Figure III-21 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo- premier ordre.

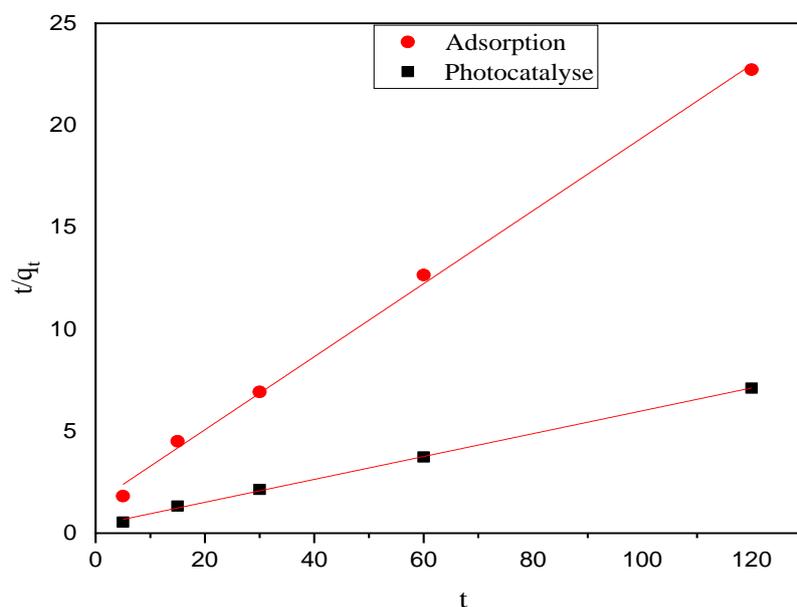


Figure III-22 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo- second ordre

Tableau III-4 : Paramètres cinétique de l'adsorption et la photodégradation du RC

Colorant	Photocatalyse	Adsorption
Adsorbant	Fe-SA	Fe-SA
Concentration (mg/L)	40	
Pseudo-premier ordre		
K_1 (min ⁻¹)	0,0413	0,0564
$q_{e, cal}$ (mg/g)	09,90	08,03
$q_{e, exp}$ (mg/g)	16,88	10,79
R^2	0,998	0,972
Pseudo-second ordre		
K_2 (g/mg.min)	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$
$q_{e, cal}$ (mg/g)	17,82	11,46
R^2	0,999	0,998

III.5.2. Analyse des résultats

La validation des modèles cinétiques est évaluée en se référant au coefficient R^2 de la régression linéaire, qui est présenté dans le tableau (III-4). L'application du modèle de pseudo-second ordre donne des coefficients atteignant environ 0,99, et les quantités d'adsorption déterminées par ce modèle se rapprochent davantage des valeurs expérimentales pour les deux procédés. Il est intéressant de noter que d'autres chercheurs ont également constaté, lors de leurs analyses cinétiques, que l'équation de la vitesse de pseudo-second ordre permettait de simuler de manière satisfaisante l'adsorption et la photodégradation du RC [11-13].

III.6. Modélisation des isothermes de la photodégradation et l'adsorption du colorant RC

Dans le but d'améliorer l'analyse et la conception d'un procédé de séparation basé sur la biosorption ou la photocatalyse, l'acquisition de données d'équilibre revêt une importance capitale. Cette étude se concentre sur l'exploration de modèles capables de fournir une représentation précise des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption et de photocatalyse du Rouge de Congo sur le biosorbant étudié. De plus, elle vise à déterminer de manière explicite les grandeurs mesurables et déterminables, dans une approche novatrice par rapport à la littérature existante.

III.6.1. Formes linéaires des modèles des isothermes utilisés

III.6.1.1. Modèle de Langmuir

Nous avons utilisé une approche de modélisation basée sur des transformations linéaires pour étudier les isothermes d'adsorption du Rouge de Congo sur le biosorbant Fe-SA. Le modèle de Langmuir a été employé pour estimer la capacité d'adsorption et de photodégradation (q_{max}) du Rouge de Congo sur le Fe-SA, le facteur de séparation (R_L) et la constante (K_L). La modélisation des isothermes de dégradation du Rouge de Congo par les deux procédés, selon l'équation de Langmuir, est présentée dans la figure (III-23).

III.6.1.2. Modèle de Freundlich

Grâce à l'utilisation du modèle de Freundlich, nous avons pu estimer les constantes (n et K_F). La modélisation des isothermes de dégradation du Rouge de Congo par les deux procédés, selon l'équation de Freundlich, est présentée dans la figure (III-24).

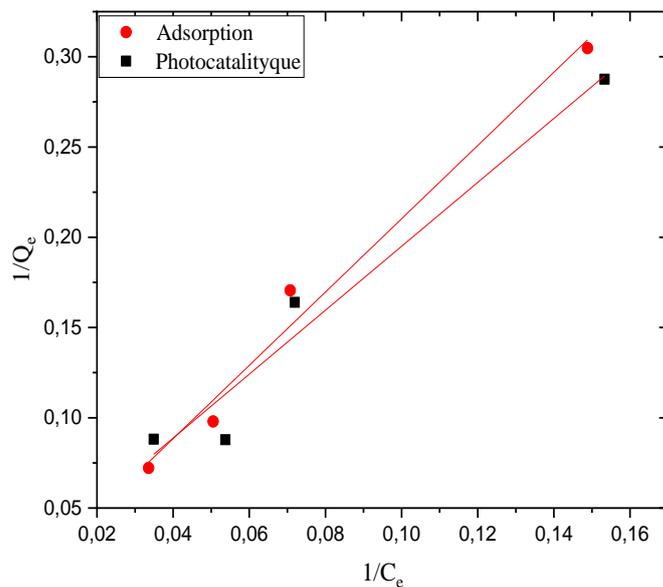


Figure III-23 : Isotherme de Langmuir pour les deux procédés

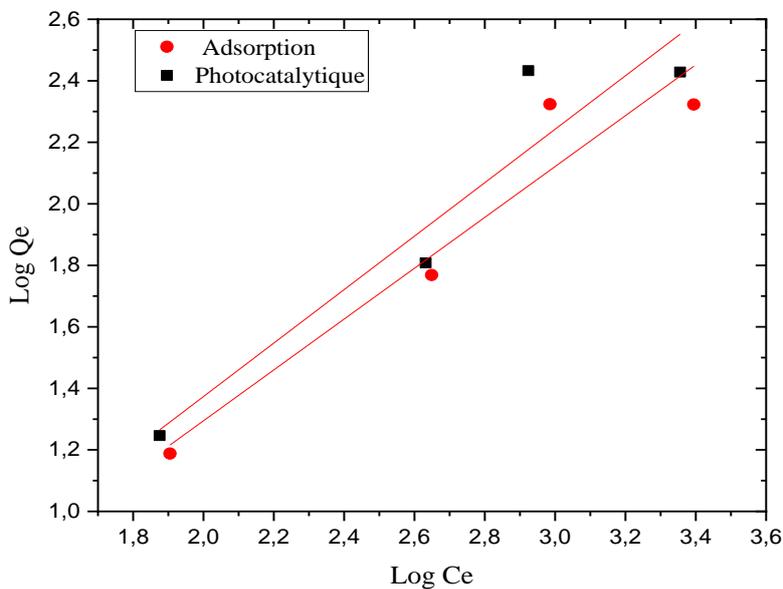


Figure III-24 : Isotherme de Freundlich pour les deux procédés

III.6.2. Analyse des résultats

Les valeurs des paramètres caractéristiques de chaque modèle et les coefficients de détermination (R^2) sont consignés dans le Tableau (III-5) pour référence ultérieure.

Il est intéressant de noter que l'interaction entre le Rouge de Congo et le biosorbant Fe-SA suit une tendance similaire pour les deux processus. Le modèle de Langmuir démontre une corrélation significative ($R^2 > 0,960$) dans les deux cas, ce qui suggère que les sites d'adsorption à la surface du biosorbant sont uniformément énergétiques et que l'adsorption se produit en une seule couche. Conformément à ces modèles, la capacité maximale du biosorbant Fe-SA (q_{max}) est de 56 mg/g pour le processus de photocatalyse et de 41 mg/g pour le processus d'adsorption. Les valeurs de RL (pour une concentration initiale de Rouge de Congo de 40 mg/L et une température de 30 °C) sont respectivement de 0,71 et 0,66 pour les processus de photocatalyse et d'adsorption. Ces valeurs de RL se situent entre 0 et 1, ce qui suggère que l'adsorption du colorant RC sur le biosorbant Fe-SA étudié est favorable.

Tableau III-5 : Paramètres des isothermes d'adsorption du RC

Procédés	Photocatalyse	Adsorption
Adsorbant	Fe-SA	Fe-SA
Concentration du colorant (RC) (mg/L)	40	
Langmuir		
q_m (mg/g)	56	41
K_L (L/mg)	0,010	0,013
R_L	0,71	0,66
R^2	0,960	0,974
Freundlich		
K_F (mg/g) (mg/L) ^{1/n}	0,694	0,698
n	1,15	1,21
R^2	0,903	0,925

Après avoir analysé le tableau (III-5), il est observé que les valeurs de n sont supérieures à 1, ce qui indique une adsorption favorable du RC par le Fe-SA. De plus, les résultats du tableau (III-5) montrent que le paramètre 1/n du modèle de Freundlich, qui est associé à l'hétérogénéité de surface selon la littérature, varie de 0 à 1 [14]. Cette variation suggère que la surface de l'adsorbant présente une texture de plus en plus hétérogène. En analysant les résultats de modélisation des équilibres isothermes de la

photocatalyse et de l'adsorption du RC par le Fe-SA en utilisant différents modèles, on observe que le modèle de Langmuir présente une meilleure corrélation en termes de coefficients de régression linéaire. Ainsi, on peut conclure que la capacité d'adsorption du RC par le procédé de photocatalyse est supérieure à celle du procédé d'adsorption.

Référence :

- [1] L. Yahia. Cherif. Conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse. Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, Algérie, (2010).
- [2] L. Khenniche, L. Favier, A. Bouzaza, F. Fourcade, F. Aissani, A. Amrane, Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors – feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment. *Environ. Technol.* 36 (2015) 1-10.
- [3] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh., "Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes": a review, *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 2099–2132.
- [4] S.A. Abo-Farha, "Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like". *Journal of American Science.* 6 (10) (2010).
- [5] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, and D. D. Sun, "Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous tio₂ nanotube," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 379, no. 1–3, pp. 169–175, 2011. <https://doi:10.1016/j.colsurfa.2010.11.032>.
- [6] D. Sun, Z. Zhang, M. Wang, and Y. Wu, "Adsorption of reactive dyes on activated carbon developed from *enteromorpha prolifera*," *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 04, no. 07, pp. 17–26, 2013. <https://doi:10.4236/ajac.2013.47a003>.
- [7] R. Wahab, F. Khan, N. K. Kaushik, J. Musarrat, and A. A. Al-Khedhairy, "Photocatalytic TMO-NMS adsorbent: Temperature-time dependent Safranin degradation, sorption study validated under optimized effective equilibrium models parameter with standardized statistical analysis," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 2017. <https://doi:10.1038/srep42509>.
- [8] M. Turk Sekulic *et al.*, "Surface functionalised adsorbent for Emerging Pharmaceutical Removal: Adsorption performance and Mechanisms," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 125, pp. 50–63, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>.
- [9] S.S. Vieira, Z. M. Magriotis, N. A. V. Santos, M. das Cardoso, and A. A. Saczk, "Macauba palm (*Acrocomia Aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of Dyes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, pp. 152–161, 2012.
- [10] V.S. Mane and P. V. Vijay Babu, "Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using eucalyptus wood (*eucalyptus globulus*) saw dust," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, no. 1, pp. 81–88, 2013.
- [11] M.C. Somasekhara Reddy, L. Sivaramakrishna, and A. Varada Reddy, "The use of an agricultural waste material, jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 203–204, pp. 118–127, 2012.

- [12] V.S. Munagapati, V. Yarramuthi, Y. Kim, K. M. Lee, and D.-S. Kim, “Removal of anionic dyes (reactive black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using banana peel powder as an adsorbent,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 148, pp. 601–607, 2018.
- [13] C. Ma *et al.*, “Photocatalytic decomposition of Congo red under visible light irradiation using MGZNCR-tio2 layered double hydroxide,” *Chemosphere*, vol. 168, pp. 80–90, 2017. <https://doi:10.1016/j.chemosphere.2016.10.063>.
- [14] Y. Li, A. Meas, S. Shan, R. Yang, and X. Gai, “Production and optimization of bamboo hydrochars for adsorption of congo red and 2-naphthol,” *Bioresource Technology*, vol. 207, pp. 379–386, 2016.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude est d'examiner la dégradation du colorant Rouge Congo en utilisant deux méthodes différentes, à savoir la photocatalyse hétérogène et l'adsorption. Le premier procédé présent le rendement de dégradation le plus élevé, soit 43%, tandis que le deuxième procédé atteint environ 27%. Nous avons effectué des expériences d'adsorption du Rouge Congo par Fe-SA en tenant compte du temps, du pH et de la concentration initiale du colorant.

Ces expériences ont démontré :

- ✓ Une corrélation entre la quantité de colorant RC adsorbée à une concentration initiale de 40 mg/L et un taux de dégradation de 27% pour l'adsorption et de 43% pour la photocatalyse.
- ✓ Le pH 2 favorise l'adsorption du colorant RC lors du procédé de photocatalyse.
- ✓ L'augmentation de la concentration initiale du colorant RC de 10 à 40 mg/L entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption, passant de 3,1 à 10,2 mg/g pour l'adsorption et de 3,5 à 11,4 mg/g pour la photocatalyse.
- ✓ Nos résultats expérimentaux ont été corrélés à différents modèles cinétiques et d'isothermes, et il s'est avéré que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption du colorant par Fe-SA. Quant au modèle de Langmuir, il s'avère être le plus approprié pour décrire l'adsorption du colorant Rouge Congo par Fe-SA.
- ✓ Ainsi, nous avons déterminé que la capacité ultime d'adsorption du colorant RC obtenue avec Fe-SA est de 56 mg/g pour l'adsorption et de 41 mg/g pour la photocatalyse.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives en ce qui concerne les matériaux étudiés. Il serait intéressant de poursuivre les recherches dans les domaines suivants :

- ✓ Une étude en régime dynamique permettrait de se rapprocher davantage des conditions réelles de traitement et d'envisager une application future de ces matériaux à grande échelle dans les stations de traitement des effluents industriels.
- ✓ Étudier la biosorption des polluants inorganiques tels que les métaux lourds, les nitrates et les phosphates par le biais de biomasses.
- ✓ Explorer la possibilité de la photocatalyse homogène en utilisant l'adsorbant biomasse Fe-SA pour la dégradation des colorants textiles.

ملخص

تعتبر تنقية مياه الصرف الصناعي لإزالة الأصباغ تحدي كبير في معالجة مياه الصرف الصناعي. ولتحقيق هذا الهدف، يتم استخدام التحفيز الضوئي والامتزاز بشكل شائع. في هذه الدراسة التجريبية، قمنا بدراسة إزالة صبغة محددة تسمى "Rouge Congo" باستخدام التحفيز الضوئي المختلط. قمنا بمزج خليط حيوي يسمى *Saccharothrix algeriensis* (SA) مع $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ لتكوين Fe-SA. كان الهدف هو دراسة تأثير مختلف العوامل مثل وقت الاتصال ودرجة الحموضة في المحلول وتركيز الصبغة الابتدائي على قدرة امتزاز Rouge Congo بواسطة Fe-SA. كشفت النتائج التي تم الحصول عليها عن معدل تلون أقصى بنسبة بلغت 43% لصبغة Rouge Congo باستخدام عملية التحفيز الضوئي. أظهر تحليل البيانات باستخدام النماذج الحركية أن النموذج من الدرجة الثانية يوفر تمثيلاً أفضل لتطور الكمية الممتصة من ملوث Rouge Congo مع مرور الوقت. علاوة على ذلك، تبين أن النموذج اللانغمير هو الأكثر ملاءمة لإعادة إنتاج متساوي الحرارة الامتزاز التجريبي. أظهرت التجارب أيضاً أن القدرة القصوى للامتزاز تتحقق عند درجة الحموضة 2 وأن التوازن يتحقق بعد ساعة من الاتصال. في الختام، أشارت نتائج هذه الدراسة التجريبية بوضوح إلى أن عملية التحفيز الضوئي تحقق كفاءة أعلى في إزالة اللون مقارنة بعملية الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، Rouge Congo، *Saccharothrix algeriensis*، الامتزاز، $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Abstract

The purification of aqueous effluents from the textile industry to eliminate dyes constitutes a major challenge in the treatment of wastewater. To achieve this goal, photocatalysis and adsorption are often used. In this experimental study, we examined the elimination of a specific dye, Congo red, using heterogeneous photocatalysis. We combined a biomass called *Saccharothrix algeriensis* (SA) with $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, to form Fe-SA. The objective was to study the influence of various parameters such as the contact time, the pH of the solution and the initial concentration of the dye on the adsorption capacity of Congo red by Fe-SA. The results obtained revealed a maximum discoloration rate of 43% for Congo red thanks to the photocatalytic process. The analysis of the data using kinetic models has shown that the pseudo-second-order model offers a better representation of the evolution of the adsorbed amount of the Congo red pollutant over time. In addition, the Langmuir model proved to be the most suitable for reproducing the experimental adsorption isotherms. The experiments also demonstrated that the maximum adsorption capacity was reached at a pH of 2 and that equilibrium was reached after one hour of contact. In conclusion, the results of this experimental study clearly indicated that the photocatalysis process obtained a decolorization yield higher than that of adsorption.

Key words: photocatalysis, Congo red, *Saccharothrix algeriensis*, Adsorption, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Résumé

La purification des effluents aqueux de l'industrie textile pour éliminer les colorants constitue un défi majeur dans le traitement des eaux usées. Pour atteindre cet objectif, la photocatalyse et l'adsorption sont souvent utilisées. Dans cette étude expérimentale, nous avons examiné l'élimination d'un colorant spécifique, le Rouge Congo, en utilisant la photocatalyse hétérogène. Nous avons combiné une biomasse appelée *Saccharothrix algeriensis* (SA) avec $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pour former Fe-SA. L'objectif était d'étudier l'influence de différents paramètres tels que le temps de contact, le pH de la solution et la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption du Rouge Congo par Fe-SA. Les résultats obtenus ont révélé un taux de décoloration maximal de 43 % pour le Rouge Congo grâce au processus photocatalytique. L'analyse des données à l'aide de modèles cinétiques a montré que le modèle de pseudo-second ordre offre une meilleure représentation de l'évolution de la quantité adsorbée du polluant Rouge Congo au fil du temps. De plus, le modèle de Langmuir s'est avéré être le plus adapté pour reproduire les isothermes d'adsorption expérimentales. Les expériences ont également démontré que la capacité d'adsorption maximale était atteinte à un pH 2 et que l'équilibre était atteint après une heure de contact. En conclusion, les résultats de cette étude expérimentale ont clairement indiqué que le processus de photocatalyse obtenait un rendement de décoloration supérieur à celui de l'adsorption.

Mots clés : Photocatalyse, Rouge Congo, *Saccharothrix algeriensis*, Adsorption, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة غرداية

كلية العلوم والتكنولوجيا

عنوان المشروع:

منتج طبيعي لتنقية المياه

مشروع لنيل شهادة مؤسسة ناشئة في اطار القرار الوزاري 1275

صورة العلامة التجارية



الاسم التجاري

FeSA

السنة الجامعية

2023 _ 2022

بطاقة معلومات:

حول فريق الاشراف وفريق العمل

1- فريق الاشراف:

فريق الاشراف	
التخصص: كيمياء التحليلية	المشرف الرئيسي (01): بوراس الحاج داود

2- فريق العمل:

الكلية	التخصص	فريق المشروع
العلوم و التكنولوجيا	هندسة الطرائق	الطالب: بن مسعود عبد النور

عنوان المشروع : منتج طبيعي لمعالجة المياه

فهرس المحتويات

المحور الأول: تقديم المشروع

المحور الثاني: الجوانب الابتكارية

المحور الثالث: التحليل الاستراتيجي للسوق

المحور الرابع: خطة الإنتاج والتنظيم

المحور الخامس: الخطة المالية

المحور السادس : النموذج الاولي التجريبي

المحور الأول: تقديم المشروع

1. فكرة المشروع (الحل المقترح)

مجال النشاط: معالجة وتنقية المياه لإزالة الملوثات الكيميائية من المياه.

بدأت الفكرة من الحاجة إلى حل مشكلة تلوث المياه الناجم عن الأصباغ الكيميائية. الفكرة مستوحاة من القدرة المعروفة للكربون المنشط على امتصاص الملوثات ، ومن هنا تم تطوير ممتص جديد يعمل بنفس الطريقة.

سنقوم بتصنيع وتوزيع المادة الحيوية (FeSA) كمتص للأصباغ والملوثات الكيميائية المائية.

سيتم تنفيذ عملية تصنيع المادة الحيوية باستخدام البكتيريا المستخرجة من التربة. يتم تطبيق التقنيات المتقدمة لتصنيع جهاز الامتصاص وإعداده للاستخدام.

سيقوم فريق متخصص من العلماء والمهندسين والباحثين بتنفيذ المشروع وتصنيع المواد الحيوية.

سيتم انجاز المشروع في ولاية غرداية كمرحلة أولية من للمؤسسة.

2. القيم المقترحة

الحدثة: تعد تقنية المادة الحيوية (FeSA) حلا حديثا ومبتكرا لمشكلة تلوث المياه ، مما يعزز جاذبية المنتج للعملاء الذين يبحثون عن حلول متطورة وفعالة.

الأداء: قدرة على امتصاص الملوثات الكيميائية بكفاءة عالية وتحقيق نتائج ملموسة في تنقية المياه الملوثة.

القدرة على التكيف: سهلة التكيف وقابلة للاستخدام في أنظمة وعمليات معالجة المياه المختلفة ، مما يسمح باستخدامها في مجموعة متنوعة من البيئات والتطبيقات.

انجاز هذه المهمة: يزيل بشكل فعال الأصباغ والملوثات الكيميائية من الماء بسرعة.

تكلفة إنتاج منخفضة تعتمد على أحدث التقنيات.

3. فريق العمل

1- د. بوراس الحاج داود، التخصص: كيمياء تحليلية

2- الطالب: عبد النور بن مسعود ، التخصص: الهندسة الكيميائية

1- يتمثل دوره في مراقبة الجودة و تسيير المشروع.

2- يتمثل دوره في البحث عن الاسواق.

عنوان المشروع : منتج طبيعي لمعالجة المياه

4. أهداف المشروع

نحن نسعى جاهدين لتحسين جودة المياه وحماية البيئة وصحة الناس من آثار ملوثات المياه الكيميائية ، والتي يمكن أن تكون ضارة عند استخدامها في العمليات الصناعية والتصنيع.

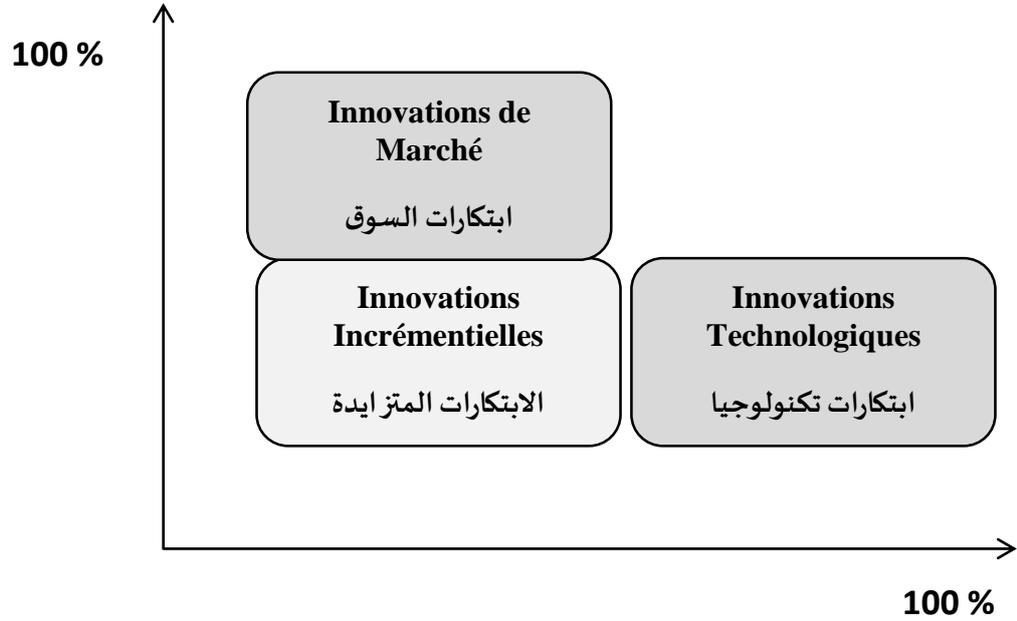
وتوفير حلول مستدامة لمعالجة المياه الملوثة ، حيث تعتمد على استخدام الكائنات الحية الدقيقة.

5. جدول زمني لتحقيق المشروع :

7	6	5	4	3	2	1			
					✓	✓	الدراسات الأولية: اختيار موقع الوحدة الإنتاجية ، تجهيز الوثائق المطلوبة		1
				✓	✓		طلب التجهيزات من الخارج		2
			✓	✓	✓		بناء مقر للإنتاج (المصنع)		3
		✓	✓	✓			تركيب المعدات		...
	✓	✓					اقتناء المواد الأولية		ن
✓							بداية إنتاج اول المنتج		...

المحور الثاني: الجوانب الابتكارية

طبيعة الابتكارات التي اعتمدها في المشروع:



ابتكارات السوق:

لتلبية احتياجات السوق المتعلقة بمعالجة المياه والحد من التلوث الكيميائي. عن طريق إدخال امتصاص كفاءة جديدة. ولتلبية الطلب المتزايد على تكنولوجيا المعالجة المستدامة والبيئية للمياه الملوثة بالأصباغ الكيميائية. تصنيع امتصاص واستخدام الكائنات الحية الدقيقة باعتبارها المكون الرئيسي.

الابتكارات المتزايدة:

تطوير وتحسين المنتج باستمرار. واستخدام التحسينات التقنية والعلمية لتحسين كفاءة وفعالية الماص وزيادة قدرته على امتصاص الملوثات الكيميائية من الماء.

الابتكارات التكنولوجية:

استخدام المواد الماصة على أساس البكتيريا والمضادات الحيوية الطبيعية. الجوانب المبتكرة لمشروعنا هي :

- أن نكون أول مشروع في الجزائر يستخدم هذه التكنولوجيا.

عنوان المشروع : منتج طبيعي لمعالجة المياه

- تعزيز الاستدامة البيئية وتوفير حل صديق للبيئة لمعالجة المياه الملوثة من خلال الاعتماد على الكائنات الحية الدقيقة لإنتاج مادة ماصة.
- تستهدف فئة جديدة من المستهلكين.

المحور الثالث: التحليل الاستراتيجي للسوق

1. عرض قطاع السوق:

السوق المحتملة:

- الشركات والمصانع في مختلف القطاعات مثل صناعة النسيج والصباغة والطباعة التي تعاني من مشكلة التلوث بالأصباغ الكيميائية.
- الجهات الحكومية المسؤولة عن معالجة المياه والحفاظ على نظافتها ، وكذلك المنظمات ذات الصلة بحماية البيئة.
- الالتزام بتنفيذ معايير بيئية أكثر صرامة ، والامتثال للتشريعات البيئية الوطنية والدولية.
- الحاجة الملحة لتنقية المياه الملوثة ، والرغبة في الحفاظ على البيئة والتوجه نحو الاستدامة.

السوق المستهدف (الشريحة):

- معالجة المياه وصناعة النظافة البيئية.
- صناعة النسيج والصباغة والطباعة.
- الجهات الحكومية والمؤسسات البيئية.
- الأسواق الدولية.

تم اختيار هذه الشريحة لأنها تتمتع بالقدرة على معالجة المياه الملوثة وإزالة الأصباغ الضارة.

2. قياس شدة المنافسة:

أهم المنافسين في السوق الجزائري هم:

- الشركة الجزائرية WATER DESIGN ، هي الموزع ، وتعمل في قطاع معالجة المياه والأجهزة والمنشآت. وتشارك أيضا في قطاعات معالجة المياه.
- مؤسسة EURL SAIMEX TRAITEMENT DES EAUX.
- شركة T-EAU ، هي مزود خدمة ، تعمل في قطاع معالجة المياه والمنتجات.

عنوان المشروع : منتج طبيعي لمعالجة المياه

- شركة Tech-EAUX هي شركة تصنيع / منتج ، تعمل في قطاع حمامات السباحة والأجهزة ومحطات معالجة المياه.
 - الجزائرية للمياه (ADE): تعمل في مجال معالجة وتوزيع المياه بالجزائر وتقدم حلا للتلوثات الكيميائية من المياه.
 - المشاريع المنجزة لتنقية المياه في الجزائر.
- من بين نقاط قوتهم: الشهرة والأقدمية في السوق ، والقدرات التقنية القوية في مجال معالجة المياه.
- من بين نقاط ضعفهم من حيث الجودة .

3. استراتيجية التسويق:

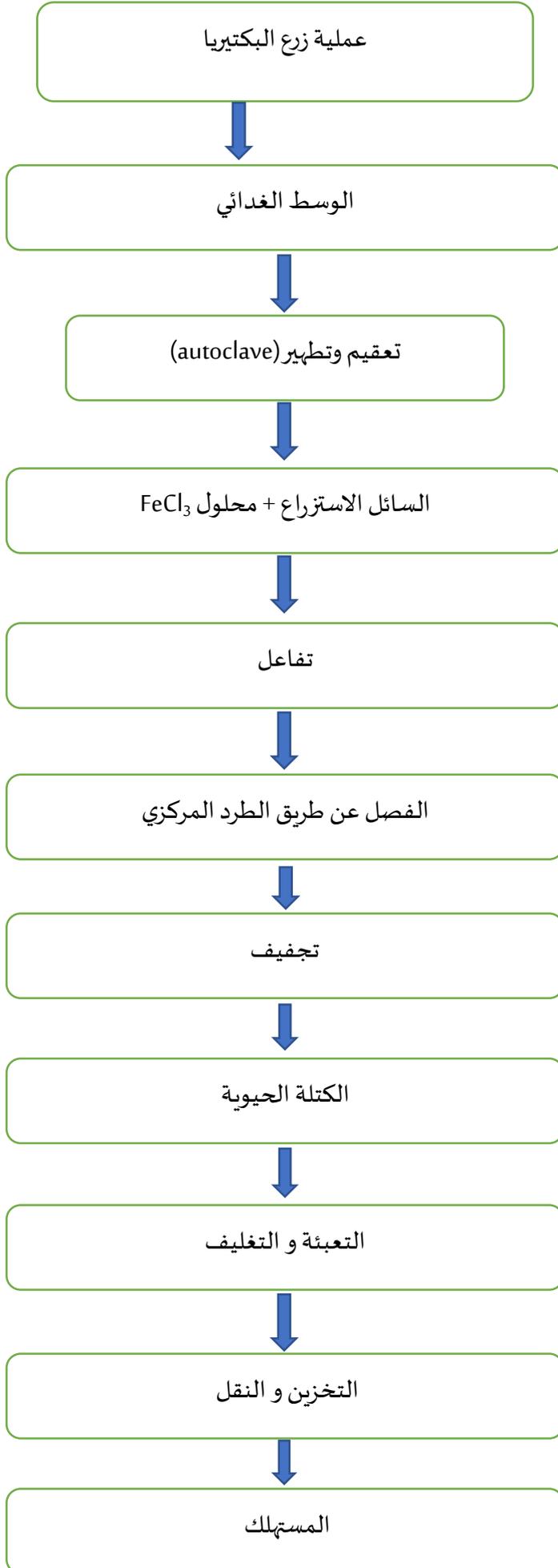
في تسويق منتجاتنا ، نعتمد على استراتيجية تسويقية بأسعار تنافسية من خلال التحكم في تخفيض التكاليف باستخدام أحدث التقنيات ، بالإضافة إلى الاعتماد على منصات توزيع المنتجات وإدارة الطلبات.

تعتبر مؤسستنا زبائننا رأس مالها ، وبالتالي تسمح لهم بتقديم الشكاوى والاقتراحات على جميع منصاتنا والرد عليها في أسرع وقت ممكن.

المحور الرابع : خطة الإنتاج والتنظيم

1. خطة تقديم الخدمة:

عنوان المشروع : منتج طبيعي لمعالجة المياه



2. التمويل:

في عملية الشراء ، نتعامل مباشرة مع متاجر الكيماويات (الموردين) ، والتي تعتبر ميزة تنافسية لمشروعنا.

3. اليد العاملة:

سيخلق مشروعنا حوالي 12 وظيفة مباشرة وحوالي 20 وظيفة غير مباشرة.

احتياجات مشروعنا:

3 مهندسي معالجة المياه

2مختبري المياه

2مهندسي التصنيع

2 خبراء في علم الأحياء والكيمياء

1مدير المشروع

فريق التسويق والمبيعات 2 أعضاء.

4. الشراكات الرئيسية:

أهم شراكات في مشروعنا كانت مع الموردين لأهميتها في نجاح المشروع ، بالإضافة إلى حاضنة الأعمال بجامعة غرداية ، وكذلك مع مختبرات تحليل المياه ووزارة المياه والبيئة والمنظمات البيئية المحلية ، للحصول على الدعم والمشورة في تنفيذ المشروع.

ولدينا أيضا التزامات قوية من المؤسسة الممولة بأحدث المعدات من حيث التكوين والصيانة.

المحور الخامس: الخطة المالية PLAN FINANCIER

1. التكاليف والاعباء:

التكاليف:

+ تكاليف تأسيسية:

- البحث والتطوير
- البناء والتجهيز
- تسجيل الأعمال والتراخيص
- التسويق الأولي

+ تكاليف تشغيلية:

- الرواتب والأجور
- اللوازم والمواد الخام
- الطاقة والمرافق
- الصيانة والإصلاح
- التسويق والإعلان

عنوان المشروع : منتج طبيعي لمعالجة المياه

تكاليف والإيرادات لانتاج 5غ من المادة الحيوية في غضون 3 ايام

القيمة خلال 3 ايام	التكاليف والأعباء (دج)
3000 DA	الكرء ومستلزمات العمل
10000 DA	الرواتب والأجور
3000 DA	المواد الاستهلاكية واللوازم
1000 DA	الطاقة والمرافق
17000 DA	المجموع

الإيرادات:

مبيعات المنتجات- الاشتراكات- العمولات- الإعلان والشراكات- دورات تدريبية.

القيمة خلال 3 ايام	الإيرادات (دج)
25000 DA	البيع المباشر
835 DA	دورات تدريبية
500 DA	الإعلانات والشراكات
45 DA	بيع منتجات إضافية
85 DA	الاشتراكات
26000 DA	المجموع

✓ طرق ومصادر التمويل :

➤ رأس المال الاستثماري: نخطط من خلال تقديم عرض للمستثمرين المهتمين بالمشروع للاستثمار فيه مقابل حصة من الأرباح أو الممتلكات.

➤ الحصول على قرض من مؤسسة مالية لتمويل المشروع والحصول على الأموال اللازمة.

✓ طريقة استرداد الأموال:

بيع المنتجات النهائية: استرداد الأموال عن طريق بيع المنتجات المصنعة بالكامل للعملاء. يتم تحميل المال على العملاء.

بيع المنتجات شبه المصنعة: للشركات الأخرى التي تحتاج إلى هذه المنتجات لإكمال التصنيع. يتم تحصيل الأموال من شركات التوريد وفقا للكميات المباعة والاتفاقيات المالية.

الاستفادة من العقود طويلة الأجل: استرد الأموال عن طريق تحصيل المدفوعات الشهرية أو السنوية المتفق عليها بموجب هذه العقود.

الاستفادة من الرسوم والعمولات: من خلال تقديم خدمات إضافية مثل الاستشارات أو الصيانة أو الدعم الفني، وبالتالي فرض رسوم وعمولات على العملاء. هذه الرسوم والعمولات هي مصدر إضافي للسداد.

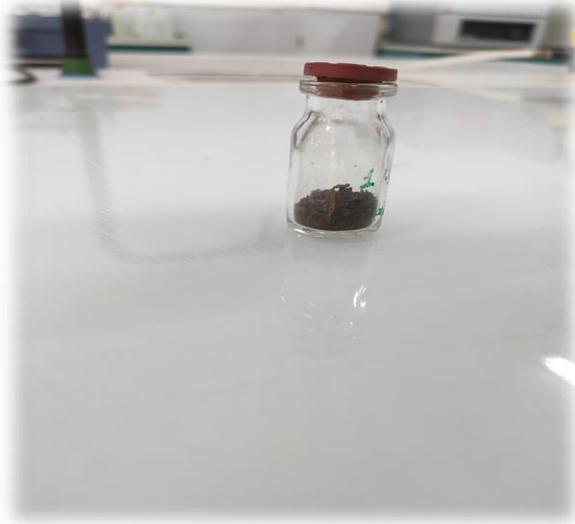
المحور السادس : النموذج الاولي التجريبي

النموذج الاولي للمادة الحيوية لتنقية المياه تم انشاء نموذج اولي من المنتج. لاختبار وتقييم فعاليته قبل تطبيقها بشكل كامل في السوق .

استخدام البكتيريا مجال واعد لتحسين جودة المنتج وزيادة الكفاءة . يهدف النموذج التجريبي الى تقييم الفكرة وتحسينها وتقييم عدة عوامل كالتصميم والمواد المستخدمة و تأثير المادة الحيوية في تنقية المياه.



عنوان المشروع : منتج طبيعي لمعالجة المياه



نموذج العمل التجاري

<p>✓ الشركاء الاساسيون</p> <ul style="list-style-type: none"> الموردين شركات معالجة المياه شركاء التسويق و التوزيع منصات الدعاية 	<p>✓ الانشطة الرئيسية</p> <ul style="list-style-type: none"> إنشاء مصنع يعمل على صنع المادة الحيوية وتنقية المياه محليا بسعر مناسب وجودة عالية بحث وتطوير المادة الحيوية الشراكة مع المؤسسات تصميم وتصنيع المادة الحيوية اختبار الأداء والتقييم 	<p>✓ القيمة الممعرضة</p> <ul style="list-style-type: none"> المنتج غير موجود بشكل محلي لذلك نعمل على تطوير المنتج الوطني. تحسين نوعية المياه تقليل التلوث البيئي خفض التكاليف للعملاء الاستدامة البيئية والاقتصادية اعتماد التقنيات الحديثة لمعالجة المياه 	<p>✓ علاقات الزبائن</p> <ul style="list-style-type: none"> استطلاعات رأي عبر مختلف الوسائط الصدق والاحتراف و تقديم المعلومات الصحيحة والدقيقة تقديم عروض خاصة وتخفيضات. استخدام وسائل التواصل المختلفة للتواصل الجيد 	<p>✓ فئات الزبائن</p> <p>السوق المحتمل :</p> <ul style="list-style-type: none"> الشركات والمصانع في مختلف القطاعات مثل صناعة النسيج والصباغة والطباعة الجهات الحكومية المسؤولة عن معالجة المياه والحفاظ على نظافتها <p>السوق المستهدف (الشريحة) :</p> <ul style="list-style-type: none"> معالجة المياه وصناعة النظافة البيئية. صناعة النسيج والصباغة والطباعة. الجهات الحكومية والمؤسسات البيئية. الأسواق الدولية.
<p>✓ الموارد الرئيسية</p> <ul style="list-style-type: none"> الموارد البشرية: 12 منصب مباشر و 20 منصب غير مباشر. الموارد المالية: ممول خارجي. الموارد المادية: المواد الخام , المعدات والادوات . 		<p>✓ تدفق اليرادات</p> <ul style="list-style-type: none"> بيع المنتجات الإعلانات الرسوم والاشتراكات دورات تدريبية 		
<p>✓ هيكله التكاليف</p> <p>تكاليف تأسيسية:</p> <ul style="list-style-type: none"> - التسويق الأولي -البحث والتطوير – الكراء و المستلزمات العمل <p>تكاليف تشغيلية:</p> <ul style="list-style-type: none"> - الرواتب والأجور- اللوازم والمواد الخام - الطاقة والمرافق - الصيانة والإصلاح - التسويق والإعلان 				



رقم 64/الحاضنة /2023

شهادة توظيف / تحضين " مشروع مبتكر ضمن قرار 1275"

أنا المصفي اسفله، السيد: طويطي فريد، مسير حاضنة الأعمال الجامعية لجامعة غرداية. الكائن مقرها الاجتماعي بالقرب 3 بجامعة غرداية، غرداية 47000. أشهد أن الطالب /الطالبة التالية أسمائهم:

الاسم واللقب	تاريخ ومكان الاذيداد	رقم تسجيل الطالب	الطور الدراسي	التخصص	الكلية
بن مسعود عبد النور	1999/10/26 غرداية	181839084521	ماستر سنة ثانية	هندسة الطرائق	العلوم و التكنولوجيا

تحت اشراف الأستاذة التالية اسمائهم

الاسم واللقب	الرتبة	التخصص
بوراس حاج داود	أستاذ محاضر أ	هندسة الطرائق

تم احتضانه على مستوى حاضنة الاعمال لجامعة غرداية خلال السنة الجامعية 2022/2023 بمشروع تحت اسم : إنتاج مادة مسرعة لتحلل الملوثات (Env-Mat. Photodegradation -water purif)

تمت هذه الشهادة بطلب من المعني للإدلاء بها في حدود ما يسمح به القانون.

02/04/2023 بتاريخ : جامعة غرداية، بتاريخ

مدير الحاضنة

مسؤول حاضنة الأعمال

طويطي فريد



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Faculté des sciences et Technologie
Département génie Des procédés

جامعة غرداية



Université de Ghardaïa

كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Examineur 1	Moulai Kerroumia	
Examineur 2		
Encadreur	Bouras Hadj Daoud	
Co-encadreur		

Soussigne Mr:

Président de jury des étudiant (s): Bouamer Kheira

Filière :Génie des procédés: Spécialité :Génie chimique

Thème : Application de l'adsorption et la photocatalyse pour la dégradation du Rouge de Congo

Autorise le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Ghardaïa le: 12023... 18

Le président de jury

Le chef de Filière

Le chef de département

