

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par :

Mlle. LAGHA Hasna

Mlle. ZENIKHERI Sabrina Mamma

THEME

Etude de phénomène de biosorption d'un colorant anionique sur un biomatériau.

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. TAOUTI Mohamed Ben Abdallah	Pr	Président
Mr. MOUNIR Daoud	MCA	Examineur
Mr. BOURAS Hadj Daoud	MCA	Promoteur
Mlle. BATANA Fatima Zohra	MCB	CO-promotrice

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Monsieur **Bouras Hadj Daoud** maître de conférences A, à l'Ecole Normale Supérieure Taleb Abderrahmane de Laghouat, qui nous encadrés et orientés, nous le remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce travail.

Nous remercions également Mademoiselle **Batana Fatima Zahra** maître de conférences B, à l'université de Laghouat, pour son aide et ses conseils tout au long de l'élaboration de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury, Monsieur le Professeur **Taouti Mohamed Benabdallah** pour nous avoir fait l'honneur de présider notre jury et Monsieur **Daoud Mounir** maître de conférences A, à l'Ecole Normale Supérieure Taleb Abderrahmane de Laghouat, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et d'avoir accepté de l'examiner.

Nous tenons remercier le chef de département de science de la matière, Monsieur, **Hamdi Ahmed** et tous nos enseignants durant ces années d'études sans oublier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Sabrina & Hasna

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ceux qui me comptent très chers :

Ma mère et mon père qui n'ont pas cessé de m'encourager et de prier pour moi, dont leur prière et leur bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Que dieu puisse m'aider à les honorer, les servir et les combler.

*A Mes chères frères : **MOSSAB, REDOUANE et YOUNES.***

*A mes chères amies et mes proches surtout **RADHIA.***

*A toute la famille **LAGHA et MAKHLOUFI.***

*A ma binôme **SABRINA**, je vous remercie d'être partagé ce travail avec moi.*

A tous mes enseignants durant mon parcours scolaire et universitaire.

Hasna

Dédicace

Je m'incline devant Dieu et je remercie profondément pour m'avoir inspiré et m'avoir guidé sur le droit chemin. Merci o mon Dieu pour votre précieuse aide pour votre assistance et pour votre bonté et clémence.

A l'occasion de la fin de mes études de master, je tiens à dédier ma réussite à

Mon très cher père

Qui a beaucoup participé à mon éducation, qui m'a toujours encouragé dans mes études, il est pour moi l'exemple correcte et le modèle de la réussite.

A ma chère mère

Qui m'a toujours encouragée et qui m'a toujours promulgué des conseils et qui finalement se sacrifie troupes pour moi.

A mes grands-pères et mes grands-mères

Que Dieu le tout puissant leur donneur santé et une longue vie.

A mes très chères Frère

Mohammed El Amine et Hadj Ali

A qui je leur espère tout le bonheur, la santé et la réussite dans leur vie.

A tous mes oncles et tantes

Qui m'ont aussi aidé et encouragé dans mon travail et dans mes études.

A mes très chères amies

Amira, Nehla, Nasir, Manal, Massouda.

A tous mes collègues de la promotion

*A ma binôme **Hasna***

Merci pour tous les moments qu'on a partagés.

Sabrina.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	3
PARTIE I: GENERALITES SUR LES COLORANTS: TOXICITE ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX	4
I.1. DEFINITION DE COLORANT	5
I.2. COLORANTS SYNTHETIQUES	5
I.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS	5
I.3.1. Classification chimique	5
I.3.2. Classification tinctoriale	6
I.4. TOXICITE DES COLORANTS	8
I.4.1. Toxicité sur la santé humaine	8
I.4.2. Toxicité sur l'environnementaux	8
I.5. PROCEDES D'ELIMINATION DES COLORANTS	9
I.5.1. Méthodes physiques	9
I.5.2. Méthodes physico-chimiques : (coagulation, floculation, sédimentation)	10
I.5.3. Méthodes chimiques	10
I.5.4. Méthodes biologiques	10
PARTIE II : PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX PAR BIOSORPTION	11
II.1. DEFINITION DE LA BIOSORPTION	12
II.2. BIOSORBANTS	12
II.3. ORIGINE ET CLASSIFICATION DES BIOSORBANTS	12
II.3.1. Biosorbants d'origine aquatique	12
II.3.2. Déchets de l'industrie agro-alimentaire	12
II.4. POLYSACCHARIDES	12
II.5. DESCRIPTION DU MECANISME DE LA BIOSORPTION	12
Diffusion externe	13
Diffusion de surface	13
II.6. CRITERES DE SELECTION DES ADSORBANTS	13
II.6.1. Capacité	13
II.6.2. Sélectivité	13
II.6.3. Cinétiques	13
II.6.4. Résistances mécaniques, chimique et thermique	14
II.6.5. Coûts de fabrication	14
II.7. CINÉTIQUE D'ADSORPTION	14
II.7.1. Cinétique du pseudo premier ordre	14
II.7.2. Cinétique du pseudo-second ordre	15
II.7.3. Modèle de la diffusion intra particulaire	15
II.8. FACTEURS INFLUENÇANT A L'EQUILIBRE D'ADSORPTION	15
II.8.1. Température	15
II.8.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat	15
II.8.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant	16
II.9. ISOTHERMES D'ADSORPTION	16
II.9.1. Modèle de Langmuir	16
II.9.2. Modèle de Freundlich	17
II.9.3. Modèle de Temkin	17

II.10. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	18
PARTIE III: GENERALITES SUR LES CHAMPIGNONS.....	19
III.1.DEFINITION DES CHAMPIGNONS.....	20
III.2. STRUCTURE DES CHAMPIGNONS.....	20
III.3. CLASSIFICATION DES CHAMPIGNONS.....	20
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	21
II. INTRODUCTION.....	22
II.1. PREPARATION DE L'ADSORBANT	22
II.1.1.Microorganisme (micro-champignon)	22
II.1.2.Milieu de culture synthétique	22
II.1.3.Conditions de cultures en Erlenmeyers	22
II.1.4.Préparation de la biomasse	23
II.2.PREPARATION DE L'ADSORBAT	23
II.3.METHODES D'ANALYSES.....	25
II.3.1.Expérience en batch	25
II.3.2.Etude cinétique	26
II.3.3.Etude des isothermes	26
III. RESULTATS ET DISCUSSIONS	28
III.1. COURBE D'ETALONNAGE.....	28
III.2. ETUDE DE L'ELIMINATION DU ROUGE DE CONGO.....	28
III.2.1. Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat.	28
III.2.2. Effet du pH sur l'adsorption du colorant Rouge de Congo	29
III.2.3. Isotherme de sorption du colorant Rouge de Congo	30
III.3. VALIDATION DES MODELES CINETIQUES	31
III.3.1. Cinétique de pseudo-premier ordre	32
III.3.2. Cinétique de pseudo-second ordre	32
III.3.3. Diffusion intra-particulaire de Weber et Morris	33
III.4. VALIDATION DES MODELES ISOTHERMES D'ADSORPTION	35
III.4.1. Le modèle de Langmuir	36
III.4.2. Le modèle de Freundlich	36
III.4.3. Le modèle de Temkin	37
CONCLUSION GENERALE	38
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	40

Tableau des abréviations

b_T : Constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (kJ.mol⁻¹).

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg. L⁻¹).

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg. L⁻¹).

FO : *Fusarium oxysporum*.

K_F : Constante de Freundlich.

K_{di} : Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

k_L : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg⁻¹).

K_T : Constante de l'isotherme de Temkin (L.mg⁻¹).

k₁ : Constante cinétique de pseudo-premier-ordre (min⁻¹).

k₂ : Constante cinétique de pseudo-second-ordre (g.mg⁻¹ min⁻¹).

m : Masse du biosorbant (mg).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg.g⁻¹).

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g⁻¹).

RC : Rouge de Congo.

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

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

R² : Coefficient de corrélation.

1 / n : Facteur d'hétérogénéité.

Liste des figures

Figure I-1. : Schéma simplifié illustratif d'adsorption.....	9
Figure I-2. : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbé au sein d'un grain	13
Figure I-3. : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	18
Figure II-4. : Incubation des cultures de champignon dans l'étuve.	22
Figure II-5. : La biomasse du champignon étudiée <i>Fusarium oxysporum</i>	23
Figure II-6. : Dispositif expérimental des essais d'adsorption.	25
Figure III-7. : Courbe d'étalonnage du Rouge de Congo.	28
Figure III-8. : Evolution de la quantité adsorbée de RC par la biomasse en fonction de temps de contact ($[Biomasse] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $V_{agitation} 250 \text{ tr.min}^{-1}$; $T=30 \text{ }^{\circ}\text{C}$).....	29
Figure III-9. : Effet du pH de la solution sur l'adsorption de colorant RC ($[C_0] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ en colorant ; $V_{agitation} 250 \text{ tr.min}^{-1}$; $T=30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 1\text{h}$).....	30
Figure III-10. : Isotherme d'adsorption du colorant RC sur le champignon <i>Fusarium oxysporum</i> ($V_{agitation} 250 \text{ tr.min}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $[Biomasse] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 1\text{h}$).....	31
Figure III-11. : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de Rouge de Congo sur le champignon <i>Fusarium oxysporum</i>	32
Figure III-12. : Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de Rouge de Congo sur le champignon <i>Fusarium oxysporum</i>	33
Figure III-13. : Graphique de la Cinétique d'adsorption de Rouge de Congo sur le champignon <i>Fusarium oxysporum</i> suivant le modèle de diffusion intraparticulaire.	33
Figure III-14. : Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de Rouge de Congo par le champignon <i>Fusarium oxysporum</i>	35
Figure III-15. : Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de Rouge de Congo par le champignon <i>Fusarium oxysporum</i>	36
Figure III-16. : Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de Rouge de Congo par le champignon <i>Fusarium oxysporum</i>	36

Liste des Tableaux

Tableau I-1.: Principaux groupements chromophores et auxochromes.	5
Tableau I-2.: Classification des colorants.	7
Tableau I-3.: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	9
Tableau I-4.: Représentatif d'isothermes.	18
Tableau II-5.: Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge de Congo.	24
Tableau III-6.: Comparaison des constantes des modèles cinétiques de PPO, PSO, et DIP et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues pour le champignon <i>Fo</i>	34
Tableau III-7.: Constantes des modèles des isothermes calculées pour l'adsorption de Rouge de Congo sur le champignon <i>Fusarium oxysporum</i>	37

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis le début de la révolution industrielle, les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. De plus, il a été estimé que 28×10^4 tonnes de colorants textiles sont rejetés annuellement à l'environnement dans le monde. Ce qui suggère des études ont mis en évidence le caractère toxique, cancérigène et mutagène de certains colorants pour l'homme et l'animal [1].

En outre, l'élimination par adsorption des effluents de colorants toxiques contenant des colorants azoïques a suscité l'intérêt général. En effet, la performance et l'efficacité de l'adsorption dépend principalement de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance et sa régénération.

Les recherches sont alors orientées vers l'exploitation de biomasses sous ses différentes origines bactérienne, fongique, animale ou végétale pour ses propriétés exceptionnelles d'élimination de polluants en solution aqueuse. La morphologie filamenteuse de ces biomasses facilite la formation de floccs ainsi que leurs séparations de la phase aqueuse.

Le choix de la biomasse est motivé à la fois par ses propriétés de rétention des éléments à décontaminer, mais également par son abondance et son faible coût de production [2].

Dans ce travail, nous avons intéressé à l'élimination d'un colorant anionique, Rouge de Congo à partir des solutions aqueuses par une biomasse non vivante *Fusarium oxysporum*.

Ce travail est agencé en trois chapitres.

Le premier chapitre : Titré sous l'appellation " Synthèse bibliographique". Il est subdivisé en trois parties :

Partie I : est consacrée à l'étude des colorants, nous présentons quelques généralités sur les colorants, leurs classifications, utilisations, traitements et quelques notions sur leurs toxicités et impacts environnementaux.

Partie II : Dans cette partie nous avons donné quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, il aborde principalement les types d'adsorption et les facteurs y influençant, les isothermes, la cinétique d'adsorption et les modèles utilisés pour la description de ce phénomène.

Partie III : présente des généralités sur les champignons utilisés dans notre étude, leurs structures et leurs classifications.

Le second chapitre : fait une description du matériel de travail, la méthode utilisée et l'analyse des échantillons.

Le troisième chapitre : présente les résultats et la discussion qui en résulte. Le mémoire s'achève par une conclusion générale et des perspectives de recherche.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

***Partie I: Généralités sur les colorants:
Toxicité et impacts environnementaux***

I.1. Définition de colorant

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur une substance et lui communique sa coloration. Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 nm à 700 nm) [3].

I.2. Colorants synthétiques

Ce sont des composés qui possèdent des groupements qui leur confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent leur fixation appelés auxochromes.

Ces colorants dominent le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation [4]. Le tableau (I-1.) représente les principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau I-1. : Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire -NH ₂
Carbonyle (-C=O-)	Amine secondaire -NHR
Nitro (-NO ₂)	Amine tertiaire -NR ₂
Nitroso (N=O)	Hydroxyle -OH

I.3. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.), il existe donc deux types de classification (classification chimique et classification tinctorial). Le tableau (I-2.)

I.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [5].

I.3.1.1. Colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, et ils constituent la famille la plus importante des colorants synthétiques.

I.3.1.2. Colorants triphénylméthanes

Ils sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Ainsi, dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

I.3.1.3. Colorants indigoïdes

Ils sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, dans la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux.

I.3.1.4. Colorants xanthènes

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme marqueurs ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. Aussi, comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

I.3.1.5. Colorants anthraquinoniques

Ces produits sont les plus importants après les colorants azoïques suite à leur utilisation pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

I.3.1.6. Colorants nitrés et nitrosés

Leurs structures moléculaires caractérisées par la présence d'un groupe Nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

I.3.2. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois ci par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métalifer, colorants au soufre, etc.) [6].

I.3.2.1. Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates et permettent de teindre les fibres animales et quelques fibres acryliques modifiées. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

I.3.2.2. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels d'amines organiques très solubles dans l'eau, ils permettent des nuances très vives et résistantes sur les fibres acryliques d'où leur intérêt.

I.3.2.3. Colorants directs ou substantifs

Ce sont des colorants à caractères anioniques, leur solubilité dans l'eau est réduite par l'addition des sels pour fixer le colorant sur la fibre textile.

I.3.2.4. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont non-ioniques, insolubles dans l'eau mais solubles dans la phase organique des fibres synthétiques (polyester, polyamide, poly acrylonitrile...) et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

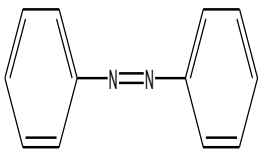
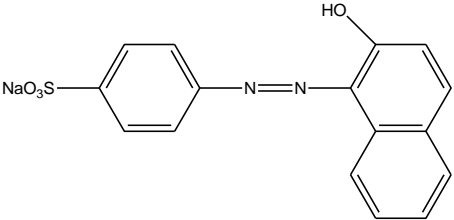
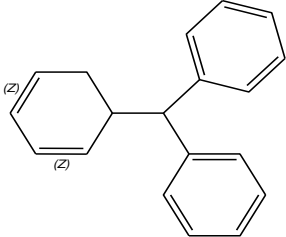
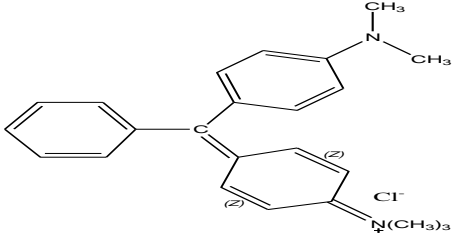
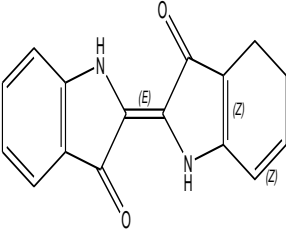
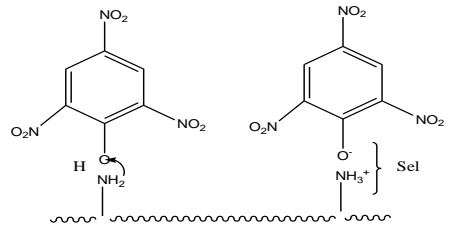
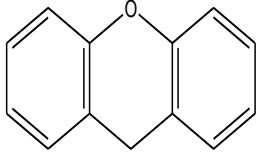
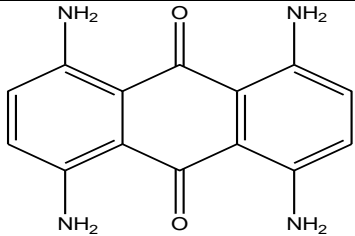
I.3.2.5. Colorants réactifs

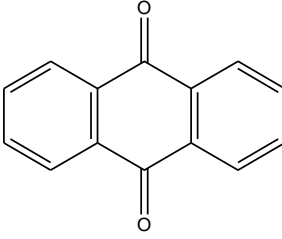
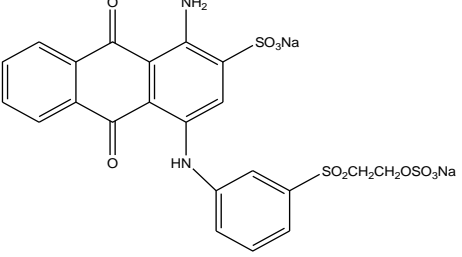
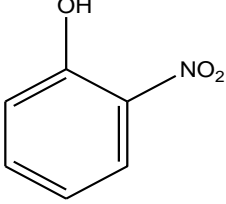
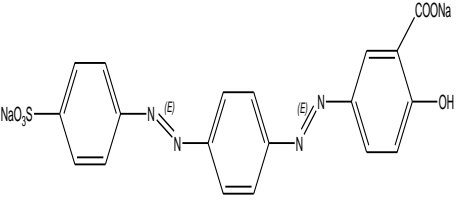
Ce sont des colorants de synthèse constitués d'un groupe chromophore sur lequel sont fixés un ou plusieurs groupements réactifs capables de former une liaison chimique covalente entre le colorant et la cellulose.

I.3.2.6. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

Tableau I-2. : Classification des colorants.

Classification des colorants			
Chimique		Tinctoriale	
Azoïques		Acides ou anioniques	
Triphénylméthane		Basiques ou cationiques	
Indigoïdes		Directs ou substantifs	
Xanthines		Dispersés	

<p>Anthraquinoniques</p>		<p>Réactifs</p>	
<p>Nitrés et nitrosés</p>		<p>Mordants</p>	

I.4. Toxicité des colorants

Presque tous les colorants dans la nature présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, à cause de leur faible biodégradabilité.

I.4.1. Toxicité sur la santé humaine

Les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout la toxicité de ces colorants sur la santé humaine qui peuvent :

- ✓ Entraîner des cancers de la thyroïde.
- ✓ Contenir des substances cancérigènes.
- ✓ Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- ✓ Augmentation de la perméabilité intestinale.
- ✓ Avoir des actions sur le système nerveux central.

I.4.2. Toxicité sur l'environnementaux

Aujourd'hui de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues au cours des différentes étapes de teintures par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau I-3.).

Ces rejets sont considérables et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique.

Tableau I-3. : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [7].

Classe de colorants utilisés	Fixation (%)	Fibres
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose

I.5. Procédés d'élimination des colorants

Suite à leur toxicité, les colorants doivent être éliminés par différents procédés et techniques de traitement tel que (biologique, physique, chimique ...).

I.5.1. Méthodes physiques

I.5.1.1. Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. L'adsorption est le transfert de pollution de la phase liquide vers la phase solide pour l'élimination des matières colorantes, odorantes et les ions métalliques. La figure (I-1.) représente un schéma qui simplifie l'adsorption.

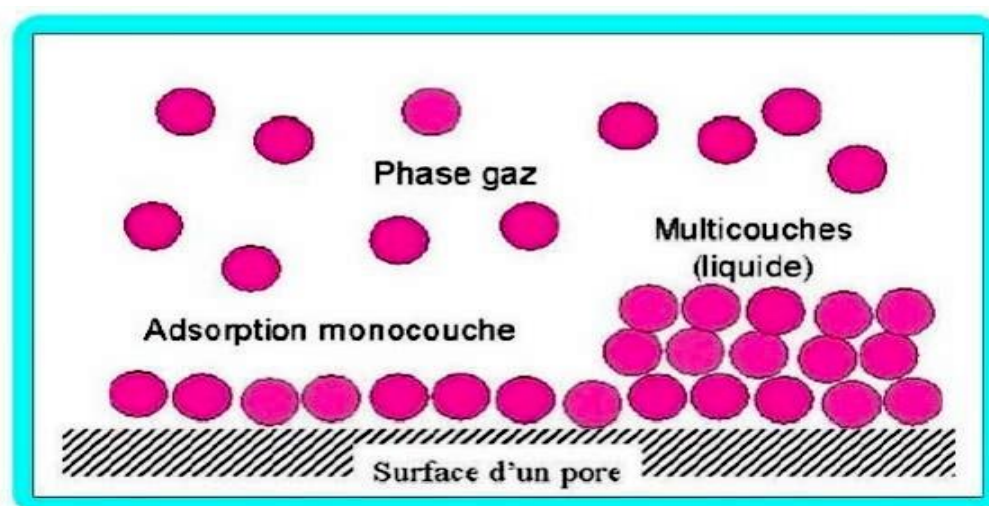


Figure I-1. : Schéma simplifié illustratif d'adsorption.

I.5.1.2. Filtration sur membrane

Cette méthode est utilisée dans le dessalement de l'eau de mer, où les polluants sont coincés par une membrane semi-perméable. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse [8].

I.5.2. Méthodes physico-chimiques : (coagulation, floculation, sédimentation)

Elle ne peut être utilisée que pour les colorants fortement solubles dans l'eau, cette technique se repose sur la transformation des solides ou colloïdales par des flocculants chimiques en floccs. Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques donnent des résultats satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre [9].

I.5.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [10]. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée H_2O_2 et le Chlore.

La plupart de ces procédés de traitement ne permettent malheureusement pas une élimination totale des polluants, soit ils les concentrent, soit ils les transferts vers un autre état physique ; ce qui ne résout pas le problème. Cependant, de nouveaux procédés de traitement ont émergé notamment les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA), qui ont progressivement fait leur preuve dans la dégradation de molécules organiques récalcitrantes.

I.5.4. Méthodes biologiques

Les propriétés d'adsorption des biosorbants peuvent être modifiées par des procédés biologiques, en vue d'augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux. La dégradation du substrat est réalisée par la biomasse microbienne. Beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [11]. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie : ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie : micro-organismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [12].

*Partie II : Procédés de traitement des eaux
par biosorption*

II.1. Définition de la biosorption

C'est un phénomène physico-chimique basé sur plusieurs mécanismes tel que (l'absorption, l'adsorption et l'échange d'ions), afin d'éliminer ou récupérer les substances organiques, inorganiques par des matières biologiques qui contiennent des micro-organismes vivants ou morts et leurs composants, des algues, des matières végétales, des déchets industriels et agricoles et des résidus naturels [13].

II.2. Biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, de formule brute $C_x (H_2O)_y$, constitués pour la plupart des polysaccharides, Ces derniers désignent une grande variété des polymères, initialement appelés hydrates de carbone, ils désignent la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une grande capacité d'adsorption.

II.3. Origine et classification des biosorbants

Ils peuvent être regroupés en deux origines : biosorbants d'origine aquatique et biosorbants agro-alimentaires.

II.3.1. Biosorbants d'origine aquatique

C'est la biomasse qui constitue les espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède une capacité d'adsorption grâce à ses caractéristiques physico-chimiques mais il est préférable d'utiliser la biomasse morte parce qu'elle élimine les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture.

II.3.2. Déchets de l'industrie agro-alimentaire

Ce sont les matériaux d'origine végétale, riches en tannins qui, grâce aux groupements poly hydroxyle-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle.

II.4. Polysaccharides

Les polysaccharides sont des macromolécules complexes que l'on retrouve dans tous les règnes (végétal, animal et bactérien) ou produits par des algues. Ils sont formés par l'enchaînement d'unités osidiques reliées par des liaisons glycosidiques [14].

II.5. Description du mécanisme de la biosorption

C'est le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant cela se fait en plusieurs étapes. La figure (I-2.) représente les étapes du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

Diffusion externe

C'est la diffusion des molécules d'adsorbant, à travers la couche limite externe de la phase liquide vers la surface de l'adsorbant.

Diffusion interne

C'est la diffusion des molécules dans les pores dans les macropores et les micropores.

Diffusion de surface

Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [15].

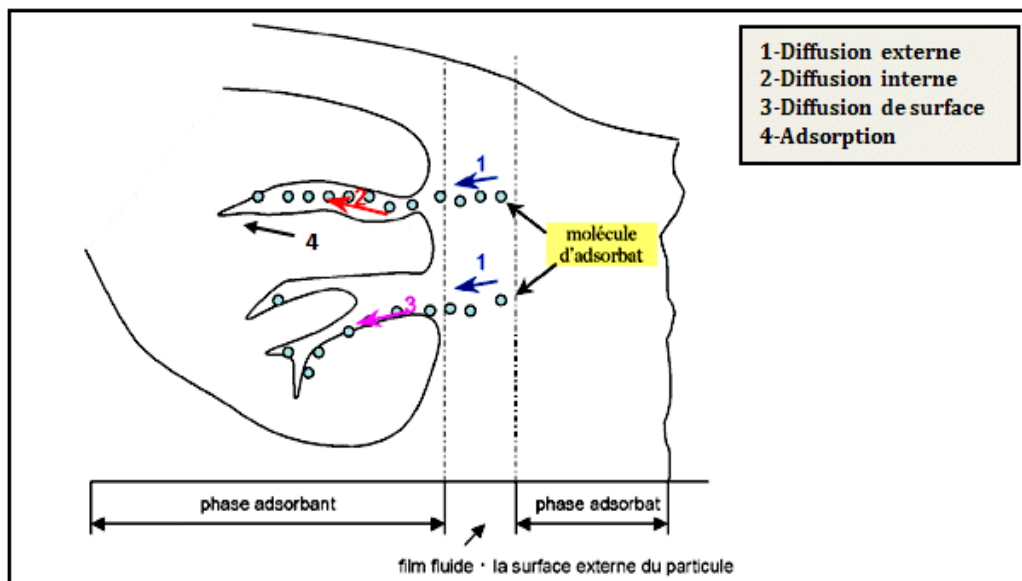


Figure I-2. : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

II.6. Critères de sélection des adsorbants

Le choix des adsorbants dépend d'une manière générale à l'évaluation des qualités d'un adsorbant qui peut être basée sur plusieurs critères sont :

II.6.1. Capacité

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.

II.6.2. Sélectivité

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.

II.6.3. Cinétiques

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements.

II.6.4. Résistances mécaniques, chimique et thermique

Les adsorbants doivent être résistants à l'attrition, au changement de conditions opératoires telle que la pression et la température, aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

II.6.5. Coûts de fabrication

Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère fondamental dans certaines applications de traitement des eaux [15].

II.7. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption, cet équilibre est aussi étroitement lié à la concentration initiale de l'adsorbat et le temps de contact [16].

La quantité adsorbée à l'instant t est calculée selon l'équation suivante (I-1) :

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

- ✓ q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g^{-1}).
- ✓ C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}).
- ✓ C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbat (mg.L^{-1}).
- ✓ V : Volume de la solution de l'adsorbat (ml).
- ✓ m : Masse du biosorbant (mg).
- ✓ t : temps (min).

II.7.1. Cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre présenté par la relation de Lagergren, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption. Il est décrit par l'équation suivante (I-2) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I-2})$$

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

L'intégration de l'équation (I-2) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I-3})$$

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

II.7.2. Cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle, supposant une vitesse d'adsorption proportionnelle au carré de la quantité adsorbée, s'écrit par l'équation (I-4) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I-4})$$

L'intégration de l'équation (I-4) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I-5})$$

Où

k_2 : Représente la constante cinétique de pseudo-second-ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

II.7.3. Modèle de la diffusion intra particulaire

Le modèle de la diffusion intra particule a été proposé par Weber et Morris. Généralement se fait à plusieurs étapes, pour déterminer la constante k_{id} et C

Il est représenté par l'équation suivante (I-6) :

$$q = k_{di} t^{1/2} + C \quad (\text{I-6})$$

✓ k_{di} : Constante de vitesse de diffusion dans les pores ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

✓ C : Epaisseur de la couche limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

II.8. Facteurs influençant à l'équilibre d'adsorption

Plusieurs paramètres influencent sur le processus d'adsorption, les plus importants sont :

II.8.1. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

II.8.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est en fonction de :

- ✓ L'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- ✓ La structure et la taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- ✓ La solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- ✓ La concentration initiale du substrat.

II.8.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

Surface spécifique : c'est une mesure essentielle de la capacité d'adsorption de cet adsorbant. Elle choisit la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

Structure de l'adsorbant : l'adsorption d'une substance croit quand la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant sont diminuant. L'adsorption de ce composé sera négative si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, même s'il s'agit de surface de l'adsorbant à une grande affinité pour le composé.

Polarité : les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

- L'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat.
- L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [17].

II.9. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour comprendre les mécanismes d'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant en traçant la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration à l'équilibre. Plusieurs modèles d'isotherme ont été mis en évidence. Parmi les isothermes d'adsorption les plus utilisés nous pouvons citer les modèles de Langmuir, Freundlich et de Temkin [18].

II.9.1. Modèle de Langmuir

Le modèle théorique proposé par Langmuir décrit une isotherme d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis.
- Une seule molécule est adsorbée par site.
- Tous les sites ont énergiquement équivalents.

La relation de Langmuir est définie par l'équation (I-7) :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I-7})$$

- ✓ q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg).
- ✓ q_{\max} : Quantité adsorbée maximale (mg.g^{-1}).
- ✓ C_e : Concentration du polluant à l'équilibre (mg.L^{-1}).
- ✓ K_L : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg^{-1}).

II.9.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich strictement empirique représente la plus part des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre.

La relation de Freundlich est définie par l'équation (I-8) :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I-8})$$

- ✓ C_e : Concentration du polluant à l'équilibre (mg. L^{-1}).
- ✓ q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g^{-1}).
- ✓ $K_F, 1/n$: Constante de Freundlich caractéristique à l'efficacité et la capacité d'adsorption.

II.9.3. Modèle de Temkin

Temkin a considéré les effets de quelques interactions indirectes adsorbat/adsorbant sur des isothermes d'adsorption et ont proposé qu'en raison de ces interactions la chaleur de l'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminue linéairement avec le taux de recouvrement). La relation de Temkin est définie l'équation suivante (I-9) :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \text{Ln}(K_T C_e) \quad (\text{I-9})$$

- ✓ b_T : Constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J. mol^{-1}).
- ✓ k_T : Constante de l'isotherme de Temkin (L. mg^{-1}).
- ✓ R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$).
- ✓ T : Température (K).

Tableau I-4. : Représentatif d'isothermes.

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + n\text{Ln}C_e$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \text{Ln}(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \text{Ln}K_T + \frac{RT}{b_T} \text{Ln}C_e$

II.10. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (I-3.) illustre la forme de chaque type d'isothermes d'adsorption selon Giles.

- ✓ **Isothermes de type S** (dit sigmoïde) : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- ✓ **Isothermes de type L** (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- ✓ **Isothermes de type H** (haute affinité) : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- ✓ **Isothermes de type C** (partition Constante) : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

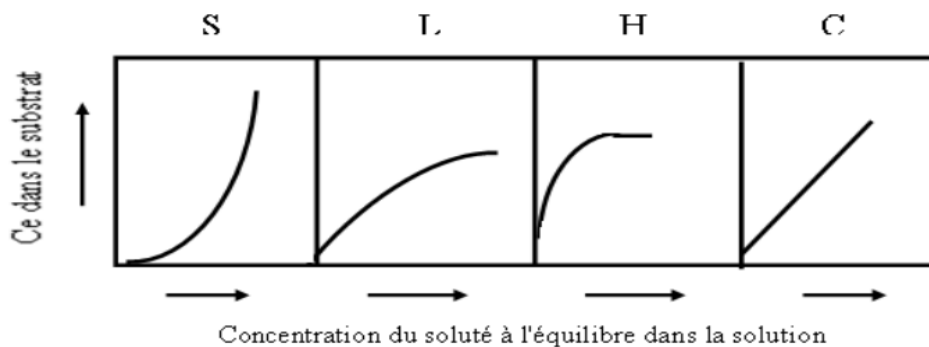


Figure I-3. : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

Partie III : Généralités sur les champignons

III.1. Définition des champignons

Les champignons filamenteux sont hétérotrophes, ou absorbotrophes puisqu'ils absorbent les éléments, digérés de manière extracellulaire. Ils synthétisent leurs propres nutriments à partir de l'eau et des éléments nutritifs et minéraux qu'ils puisent dans leur environnement. Les champignons jouent un rôle important dans le recyclage des matières organiques en puisant leur énergie à partir de ces sources carbonées externes [19].

III.2. Structure des champignons

Les champignons sont des eucaryotes qui contiennent des cellules qui possèdent une enveloppe nucléaire pour protéger le matériel génétique. Son appareil végétatif se compose d'un thalle qui peut être unicellulaire, pluricellulaire ou thalle filamenteux qui consiste de sept ou siphonne. Sa reproduction soit par voie sexuée (production des spores sexuée) ou par voie asexuée (production des spores asexuée).

III.3. Classification des champignons

Les champignons ont un matériel génétique confiné dans un noyau au même titre que les plantes et les animaux. Ils sont subdivisés en classes, en ordres, en familles, puis finalement, en genres et en espèces, ces deux derniers termes étant utilisés pour les désigner (ex: *Aspergillus* [genre] *fumigatus* [espèce]). La mention « sp » placée après le genre (ex.: *Acremonium* sp) signifie que la souche n'a pas été identifiée au-delà du genre, tandis que « spp » (ex. : *Penicillium* spp) est utilisé pour désigner un ensemble d'espèces du même genre. La classification des moisissures, tout comme celle des autres champignons, est d'abord basée sur le mode de reproduction sexuée ou phase téléomorphe. Ce critère définit quatre des cinq ordres des mycètes, soit les Chytridiomycètes, les Zygomycètes, les Basidiomycètes et les Ascomycètes. En outre, lorsque la reproduction sexuée n'est pas connue, la division est appelée Deuteromycotina ou champignons imparfaits [20].

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.Introduction

Cette étude est réalisée au laboratoire pédagogique de l'Ecole Normale Supérieure Taleb Abderrahmane de Laghouat. Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes de préparation des matériaux utilisés au cours de cette étude ainsi que les différentes techniques d'analyse et de mesure utilisées pour suivre l'évolution du procédé d'adsorption élaboré.

II.1. Préparation de l'adsorbant

II.1.1. Microorganisme (micro-champignon)

Nous nous sommes intéressés au procédé de biosorption de colorant Rouge de Congo (RC) par le champignon filamenteux microscopique *Fusarium oxysporum* (FO).

II.1.2. Milieu de culture synthétique

Le milieu de culture synthétique (liquide) utilisé dans ce travail est le milieu Sabouraud. Il est composé de :

- Peptone : 7 g
- Saccharose (sucrose) : 10 g
- Eau distillée : 1000 mL

L'ajustement du pH à 6,8-7,0 se fait à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH à 0,1 N.

Les Erlenmeyers de 500 mL, contenant 200 mL de milieu, sont misent dans l'autoclave et stérilisées à 120 °C pendant 20 min.

II.1.3. Conditions de cultures en Erlenmeyers

L'inoculation par les spores de la souche de champignon doit être suffisante pour assurer un démarrage rapide de la croissance et un ensemencement homogène du substrat.

En effet, 60 μ L du champignon étudié : *Fusarium oxysporum* est ensemencé dans des Erlenmeyers 500 mL contenant un milieu de culture synthétique liquide (200 ml).(Figure II-4.).



Figure II-4. : Incubation des cultures de champignon dans l'étuve.

Les cultures des champignons sont incubées dans l'étuve à 30 °C sans agitation, pendant 19 jours.

II.1.4. Préparation de la biomasse

Après 19 jours d'incubation, la biomasse obtenue est filtrée et rincée plusieurs fois avec de l'eau de robinet puis de l'eau distillée afin d'éliminer les différentes impuretés collées au champignon (Figure II-5.).

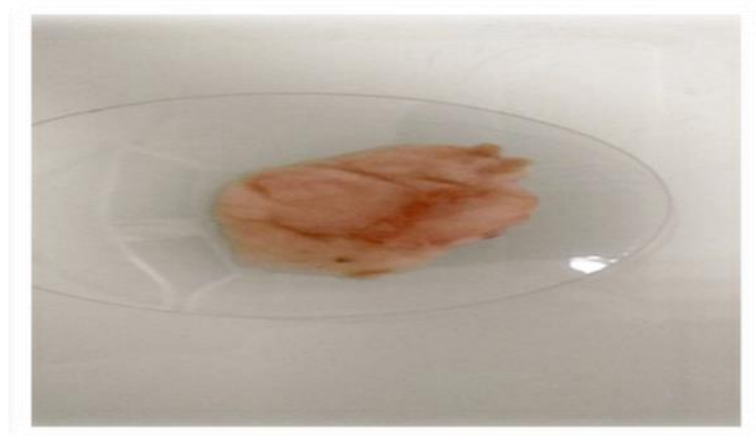


Figure II-5. : La biomasse du champignon étudiée *Fusarium oxysporum*.

Ensuite la biomasse est séchée à l'étuve à 80 °C pendant 24 heures. Le poids sec (PS) (m_0 en g) de la biomasse est calculé après refroidissement dans un dessiccateur. La biomasse obtenue nommée FO (*Fusarium oxysporum*) est conservée dans des dessiccateurs pour une utilisation ultérieure après la détermination du poids sec (m en g) de ces fractions des grains.

II.2. Préparation de l'adsorbat

Le choix de colorant étudié répond aux critères suivants :

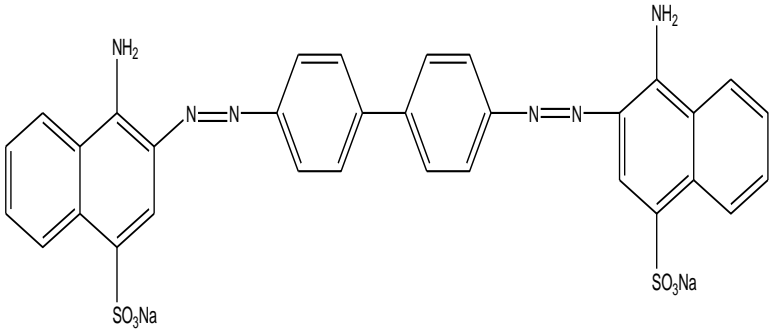
- ✓ Solubilité élevée dans l'eau.
- ✓ Tension de vapeur faible voire nulle.
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV-visible.
- ✓ Stabilité permanente.

Le Rouge de Congo est le colorant le plus couramment utilisé pour la coloration des textiles, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Il est toxique par contact avec la peau ainsi, il provoque des brûlures.

Une solution mère de Rouge Congo est préparée à raison de 100 mg dans 1 litre d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées, afin d'établir la courbe d'étalonnage qui a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles du colorant en fonction du temps dans les essais d'adsorptions.

L'ensemble des propriétés de Rouge Congo (RC) est récapitulé dans le tableau (II-5).

Tableau II-5: Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge de Congo.

Nom	Rouge Congo (RC)
Nombre de C.A. S	573-58-0
Indice de Couleur : C.I.	22120, Direct Red 28
Classe (chimique)	Colorant azoïque
Classe (tinctorial)	Colorant anionique (Acide)
Nom chimique	Acide benzidine diazo-bis- ; 1 naphtylamine-4-sulfonique
Masse molaire (g/mole)	696.66 g. mole ⁻¹
Pka	Environ 4
λ_{max}	500 nm
Structure	
Solubilité dans l'eau	25 g. L ⁻¹ à 20 °C
Utilité	Textile

II.3. Méthodes d'analyses

II.3.1. Expérience en batch

Les essais d'adsorption sont effectués suivant un protocole expérimental. En effet, la mesure de la capacité d'adsorption a nécessité l'introduction d'une masse identique de 5 mg de la biomasse *Fusarium oxysporum*, agité sur un secoueur à 250 tr.min⁻¹ dans une série de tubes en verre dans lesquels nous avons mélangé 5 ml de solution de colorant RC de concentration donnée pendant un intervalle de temps fixé et maintenus à la température de 30 °C. Les échantillons sont filtrés et analysés pour mesurer en fin les concentrations résiduelles du colorant RC par spectrophotomètre UV-Visible 1800 (SHIMADZU) à la longueur d'onde 500 nm qui correspond au maximum d'absorption de ce colorant. L'étude de l'influence du pH est étudiée pour une solution de concentration initiale de 30 mg. L⁻¹ pour des valeurs de pH variant de 2 à 6. Le maintien des solutions à pH constants acide ou basique, a été réalisé en ajoutant selon le cas du HCl ou de la NaOH à 1M. La mesure du pH a été effectuée au moyen d'un pH mètre à affichage numérique de marque (inolab). Le schéma du montage expérimental des essais d'adsorption est présenté par la figure (II-6.).



Figure II-6. : Dispositif expérimental des essais d'adsorption.

II.3.2. Etude cinétique

Une quantité de 5 mg de chaque biomasse a été mise en contact avec 5 mL, rapport de 1 g. L⁻¹, de solution contenant 10 et 30 mg. L⁻¹ pour le colorant Rouge de Congo. Les concentrations ont été sélectionnées après quelques tests d'adsorption. Les échantillons ont été agités pendant 03 heures.

Pour avoir les cinétiques d'adsorption, nous avons tracé la quantité adsorbée (q_e) en fonction du temps, est donné par l'équation (I-1), (chapitre I, partie I).

II.3.3. Etude des isothermes

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale de colorant sur le champignon en faisant varier la concentration initiale de Rouge de Congo de 0 à 40 mg. L⁻¹. Les rapports solide-liquide utilisés sont les mêmes indiqués précédemment. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption.

Chapitre III : Résultats et discussion

III. Résultats et discussions

III.1. Courbe d'étalonnage

Le coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage calculé est $R^2 = 0,9865$. Pour un domaine de concentration [0 à 40 mg. L⁻¹] du RC, la courbe d'étalonnage est linéaire après un calcul de régression. Celle-ci obéit à la loi de B  er et Lambert.

$$A = \varepsilon.l.c \quad (\text{III-10})$$

La droite obtenue est une équation linéaire sous la forme :

$$y = 0,02868x + 0,01067 \quad (\text{III-11})$$

La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance de RC en fonction de la concentration est représentée par la figure (III-7.) ci-dessous :

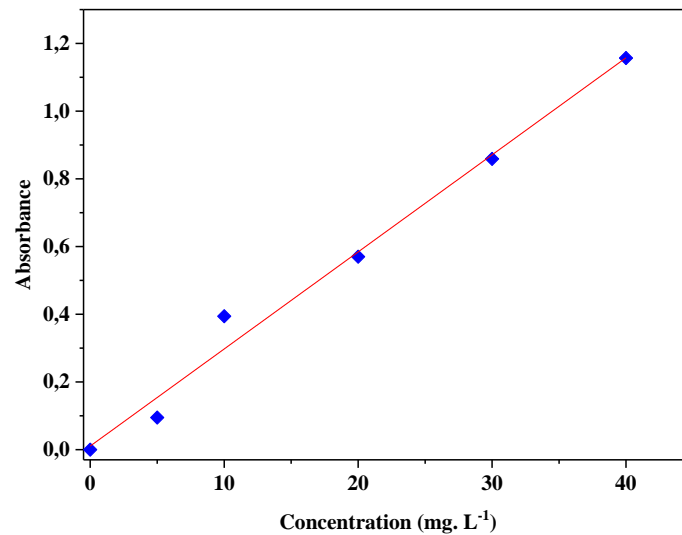


Figure III-7. : Courbe d'étalonnage du Rouge de Congo.

III.2. Etude de l'élimination du Rouge de Congo

III.2.1. Effet du temps de contact adsorbant-adsorbé.

L'examen des résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant RC par le biosorbant *Fusarium oxysporum* est représenté sur la figure (III-8.).

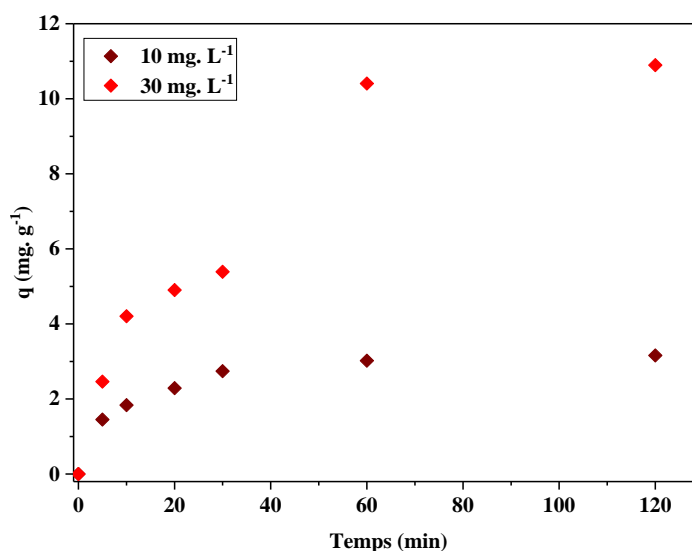


Figure III-8. : Evolution de la quantité adsorbée de RC par la biomasse en fonction de temps de contact ($[\text{Biomasse}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $V_{\text{agitation}} 250 \text{ tr.min}^{-1}$; $T=30 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

La figure (III-8.) montre que la quantité adsorbée du RC augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RC. Cela est dû à l'accroissement du gradient de concentration qui favorise l'énergie cinétique des molécules du RC de la solution vers l'adsorbant. L'adsorption est très rapide dès les premières minutes et l'équilibre est atteint au bout de 1 h pour les deux concentrations pour le Rouge de Congo. Pour les premières minutes, la disponibilité de nombreux sites actifs libres sur la surface de l'adsorbant permet une fixation rapide des molécules d'adsorbat. Cette étape est suivie d'une diffusion vers des sites moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites seront occupés [21, 22]. La quantité adsorbée de Rouge de Congo passe de $1,45 \text{ mg.g}^{-1}$ à $3,16 \text{ mg.g}^{-1}$ et de $2,46 \text{ mg.g}^{-1}$ à $10,89 \text{ mg.g}^{-1}$ pour une concentration initiale de $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ et 30 mg.L^{-1} , respectivement.

III.2.2. Effet du pH sur l'adsorption du colorant Rouge de Congo

Le pH est un paramètre clé dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. La figure (III-9.) illustre l'effet du pH sur la quantité adsorbée en colorant RC [23].

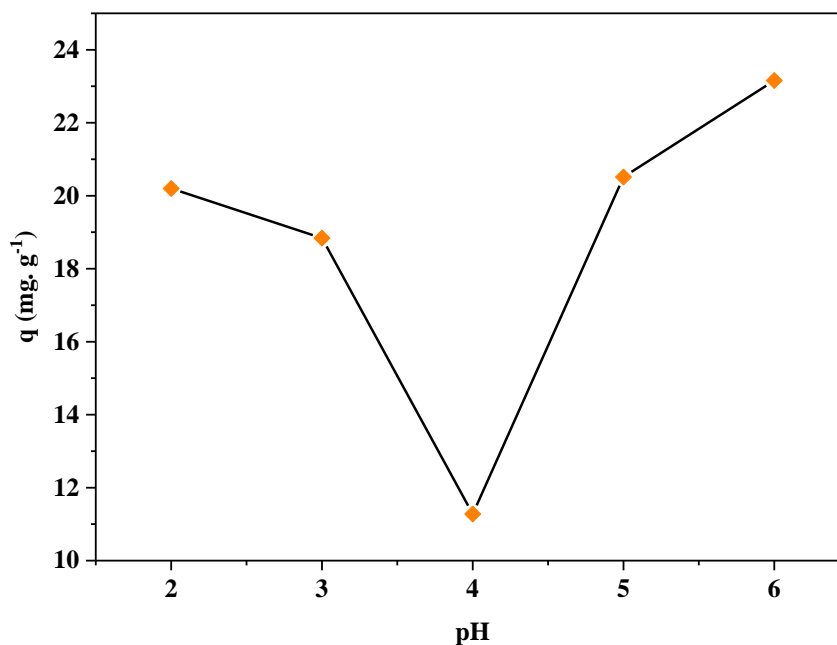


Figure III-9. : Effet du pH de la solution sur l'adsorption de colorant RC ($[C_0] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ en colorant ; $V_{\text{agitation}} 250 \text{ tr.min}^{-1}$; $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 1\text{h}$).

Cette dernière est maximale à un $\text{pH} = 2$. Une charge positive est développée sur la surface du champignon en conjonction avec les charges négatives des sulfonates du colorant. Néanmoins, parce qu'il existe des groupements cationiques dans la structure du colorant (amine et imine), la charge nette totale du substrat est positive [24]. Lorsque le pH passe de 2 à 4 la diminution de l'adsorption correspond à une diminution de la charge positive de la surface de notre support et donc à une plus faible attraction et liaison du colorant par les groupes sulfonates. Quand le $\text{pH} > 4$, les quantités de RC adsorbées par *Fusarium oxysporum* augmentent régulièrement pour qu'elles deviennent optimales à un pH 6. La capacité d'adsorption maximale obtenue à un $\text{pH} = 6$ est environ de 23 mg.g^{-1} (75%).

III.2.3. Isotherme de sorption du colorant Rouge de Congo

L'évaluation de la quantité adsorbée, en fonction des concentrations à l'équilibre, dans le milieu liquide, pour différentes concentrations initiales du colorant RC, nous a permis d'obtenir la courbe représentative de l'isotherme d'adsorption à l'équilibre $q_e=f(C_e)$: figure (III-10.) où, q_e représente la concentration de l'adsorbé à l'équilibre (dans la phase solide) rapportée à la masse de l'adsorbant et C_e désigne la concentration à l'équilibre du colorant (dans la phase liquide), à température constante.

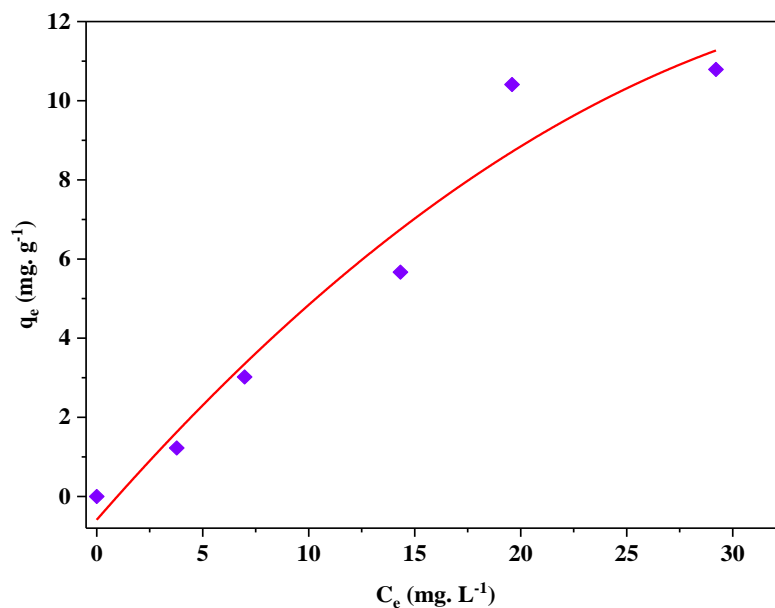


Figure III-10. : Isotherme d'adsorption du colorant RC sur le champignon *Fusarium oxysporum* ($V_{\text{agitation}} = 250 \text{ tr.min}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Biomasse}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 1\text{h}$).

Le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale. L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la quantité adsorbée du colorant. D'après la figure précédente, nous remarquons que le taux de rétention est important pour les faibles concentrations et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition d'un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface de notre support [25]. C'est une isotherme de type L selon la classification de Giles et al[26].

III.3. Validation des modèles cinétiques

La modélisation de la cinétique d'adsorption du Rouge de Congo s'effectue par application de trois modèles qui sont : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (PPO), de pseudo-second ordre (PSO), et le modèle de diffusion intra-particulaire.

III.3.1. Cinétique de pseudo-premier ordre

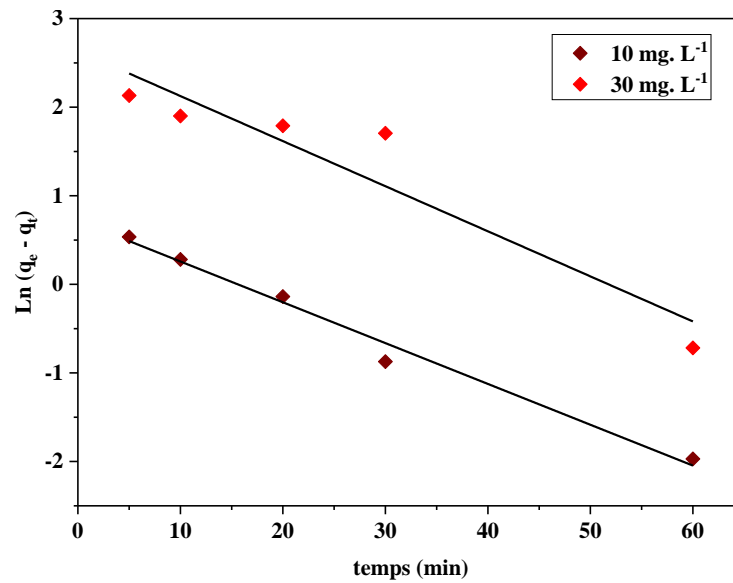


Figure III-11. : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de Rouge de Congo sur le champignon *Fusarium oxysporum*.

Pour examiner la concordance du modèle de pseudo-premier ordre, nous avons déterminé les constantes de vitesse k_1 , les capacités d'adsorption à l'équilibre ($q_e (exp)$, $q_e (thé)$) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (Eq I-3, chapitre I, partie II) pour chacune des concentrations de RC étudiées.

Les droites et les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure (III-11.) et le tableau (III-5.), respectivement. La valeur expérimentale et calculée de capacité de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (voir tableau III-5.) ayant de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du pseudo premier ordre n'est pas adaptable pour décrire le processus de sorption.

III.3.2. Cinétique de pseudo-second ordre

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et la constante du pseudo-second ordre k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/q_t en fonction de t . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III-12.) et le tableau (III-5.).

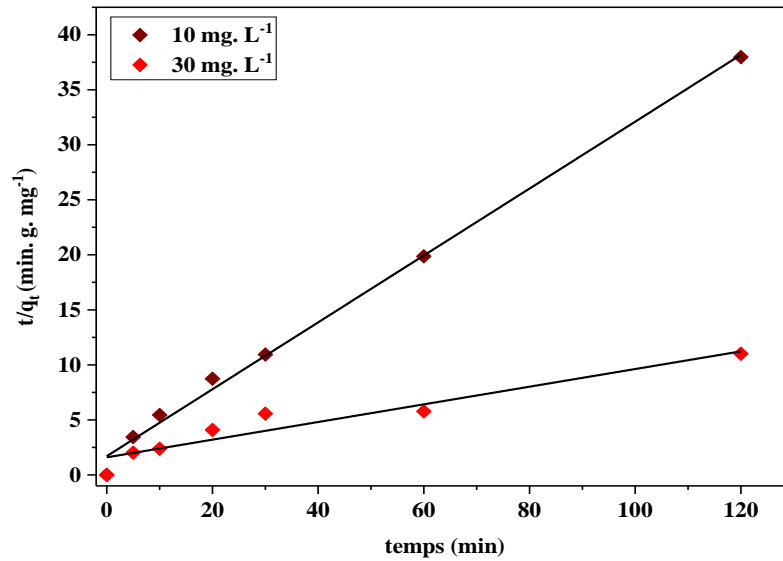


Figure III-12. : Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de Rouge de Congo sur le champignon *Fusarium oxysporum*.

Une bonne corrélation a été observée entre la valeur expérimentale et calculée de la capacité de sorption à l'équilibre avec une valeur du coefficient de corrélation R^2 qui est supérieure dans le cas du modèle du pseudo second ordre, ce qui suggère que ce dernier est applicable pour décrire le processus d'élimination.

Les vitesses d'adsorption (k_2) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [27].

III.3.3. Diffusion intra-particulaire de Weber et Morris

Afin d'avoir une meilleure idée sur la cinétique et l'étape qui contrôle l'adsorption, le modèle intra-particulaire de Morris et Weber, représenté par l'équation (Eq I-6, chapitre I, partie II) a été réalisé par le tracé de la courbe q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour la biomasse étudiée[28]. Figure (III-13.).

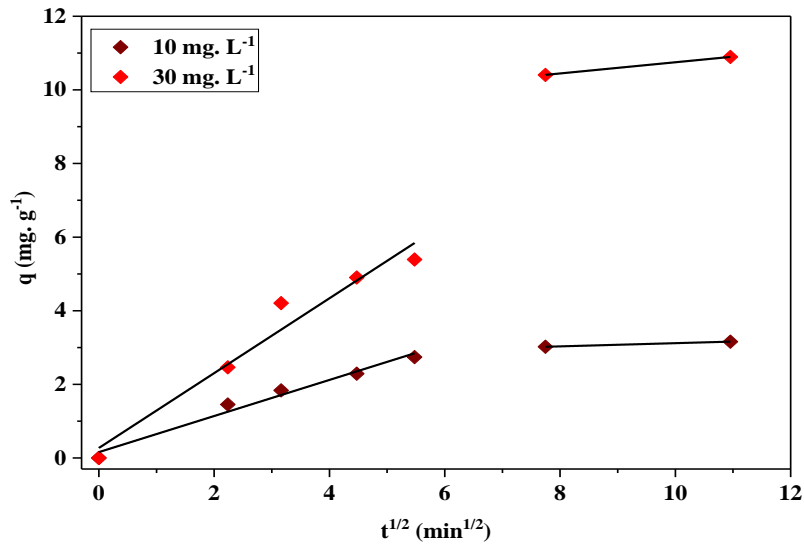


Figure III-13. : Graphique de la Cinétique d'adsorption de Rouge de Congo sur le champignon *Fusarium oxysporum* suivant le modèle de diffusion intraparticulaire.

La figure (III-13.) représente deux segments de droite pour chaque concentration. Les valeurs de k_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire et les différents calculs pour les deux concentrations de notre polluant choisis sont mentionnées dans le tableau (III-6.).

Le premier segment dont la constante de vitesse est plus élevée est relatif à la diffusion externe tandis que le second correspond à la diffusion dans les micropores. Les droites ne passant pas par l'origine, impliquent que la diffusion n'est pas l'étape limitante. Par ailleurs, on peut dire qu'il existe d'autres phénomènes qui régissent le processus d'adsorption lors de la deuxième phase.

Tableau III-6. : Comparaison des constantes des modèles cinétiques de PPO, PSO, et DIP et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues pour le champignon *FO*

Colorant	Rouge de Congo	
Adsorbant	<i>Fusarium oxysporum</i>	
Concentration mg. L ⁻¹	10	30
Pseudo-premier ordre		
k_1 (min ⁻¹)	5,08.10 ⁻²	4,60.10 ⁻²
$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	3,16	10,90
$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	2,05	13,94
R^2	0,982	0,857
Pseudo-second ordre		
k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	5,44.10 ⁻²	0,40.10 ⁻²
$q_{e, cal}$ (mg.g ⁻¹)	3,29	12,46
R^2	0,995	0,918
Diffusion intra-particulaire		
k_{id1}	0,4904	1,017
C_1	0,1589	0,271
R_1^2	0,978	0,958
k_{id2}	0,043	0,1520
C_2	2,68	9,23
R_2^2	1	1

III.4. Validation des modèles isothermes d'adsorption

Il existe des nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, cependant dans cette partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés seulement aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Les résultats de l'application des modèles linéarisés de Langmuir, Freundlich, et Temkin (Voir chapitre I, partie II) aux points expérimentaux sont représentés sur les figures (III-14.), (III-15.), et (III-16.).

III.4.1. Le modèle de Langmuir

La droite est obtenue en traçant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, figure (III-14.). Les valeurs numériques de K_L et de q_m calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont représentées sur le tableau (III-7.).

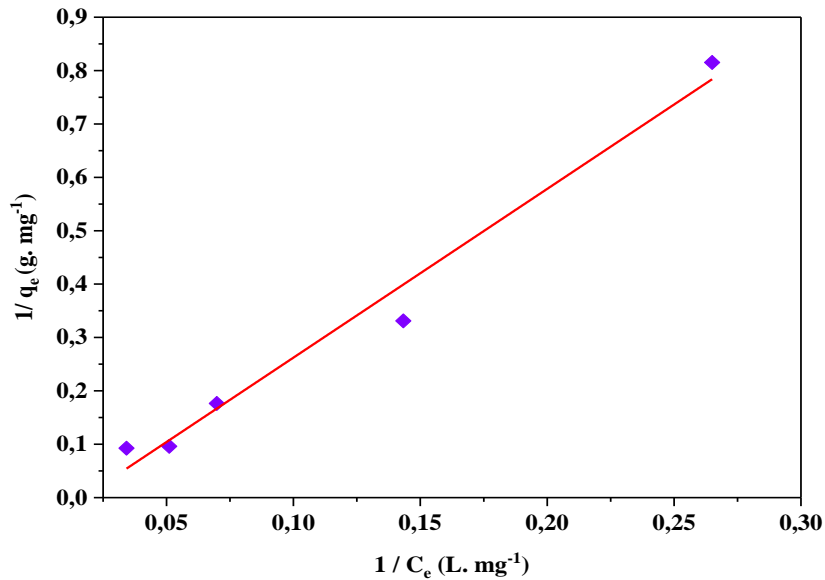


Figure III-14. : Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de Rouge de Congo par le champignon *Fusarium oxysporum*.

III.4.2. Le modèle de Freundlich

La représentation graphique de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ est une droite de coefficient directeur $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_F)$, figure (III-14.). Les valeurs numériques de K_F et de n_F calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont représentées sur le tableau (III-7.).

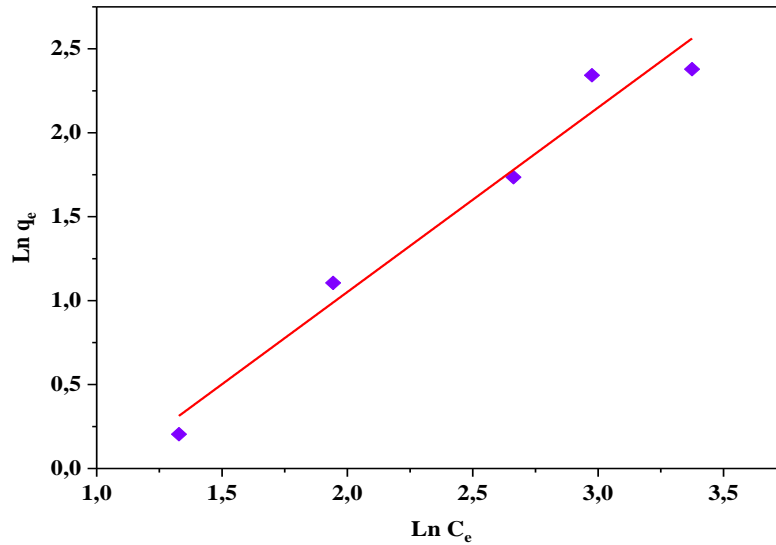


Figure III-15. : Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de Rouge de Congo par le champignon *Fusarium oxysporum*.

III.4.3. Le modèle de Temkin

Cet isotherme d'adsorption peut être obtenue par la représentation graphique de (q_e) en fonction de $\ln(C_e)$ est une droite de coefficient directeur b et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_T)$, figure (III-16.).

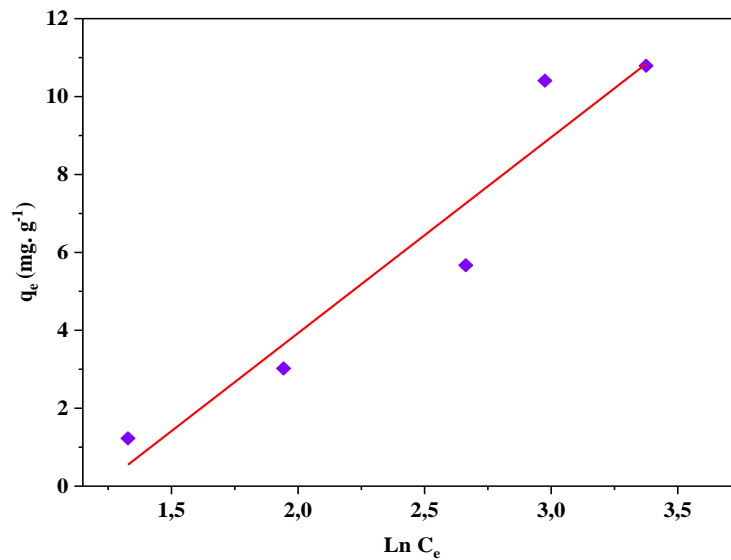


Figure III-16. : Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de Rouge de Congo par le champignon *Fusarium oxysporum*.

Les valeurs numériques de K_T et de b_T calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont représentées sur le tableau (III-7.).

Tableau III-7. : Constantes des modèles des isothermes calculées pour l'adsorption de Rouge de Congo sur le champignon *Fusarium oxysporum*.

Colorant	RC
Adsorbant	<i>Fusarium oxysporum</i>
Langmuir	
q_m (mg.g⁻¹)	18,58
K_L (L.mg⁻¹)	0,017
R²	0,980
Freundlich	
K_F (mg/g) (mg/L)^{1/n}	0,32
N	0,91
R²	0,967
Temkin	
K_T (L.g⁻¹)	0,860
b_T (kJ.mole⁻¹)	0,500
R²	0,921

D'après la représentation graphique de chaque isotherme et le Tableau (III-7.), ci-dessous qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme de rétention de colorant Rouge de Congo est représenté par l'isotherme de Langmuir qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport aux autres modèles. Les coefficients de corrélation acceptables étant en général supérieur à 0,90. La valeur calculée de l'exposant de Freundlich n était égale à 0,91, ce qui indique une adsorption favorable de RC sur le champignon *Fusarium oxysporum*.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, ont eu pour objectif d'étudier l'adsorption d'un colorant anionique (Rouge de Congo) sur une biomasse non vivante (*Fusarium oxysporum*) afin de déterminer les points optimaux de quelques paramètres physico-chimiques.

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques (temps de contact, pH et la concentration initiale de colorant en solution) sur la capacité d'adsorption du RC sur le champignon a montré que :

- ✓ L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 60 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant.
- ✓ La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du RC.
- ✓ L'adsorption est favorable en milieu neutre.
- ✓ L'isotherme d'adsorption du RC sur la biomasse est de type L selon la classification de Giles et al.
- ✓ L'application des modèles de Freundlich, Temkin et de Langmuir à l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le processus de fixation de ce colorant sur le champignon semble bien corrélé avec le modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale 18.58 mg. g^{-1} .
- ✓ L'adsorption du RC suit une cinétique second-ordre et la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.

D'une façon globale, ces résultats montrent que la capacité d'adsorption intéressante de champignon *Fusarium oxysporum* vis-à-vis du Rouge de Congo. Etant disponible localement et à faible coût, il peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents colorés sous réserve d'envisager une étude complémentaire telle que la régénération de ce produit pour qu'il devienne commercialement compétitif.

Référence bibliographique

1. Karim, A., et al., Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Journal of Water Science*, 2010. 23(4): p. 375-388.
2. Lian-Ming S, F.M., Nicolas B, Marie-Hélène M, Adsorption - Aspects théoriques 10 déc. 2016.
3. Miocque, M., C. Combet-Farnoux, and H. Moskowitz, ABRÉGÉ DE CHIMIE ORGANIQUE Tome 1, Tome 11986, Paris: Masson.
4. Capon, M., V. Courilleau-Haverlant, and C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs 1993: Cultures et techniques.
5. Habbati, N.M.A., Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes.
6. Van der Zee, F., G. Lettinga, and J. Field, The role of (auto) catalysis in the mechanism of an anaerobic azo reduction. *Water science and technology*, 2000. 42(5-6): p. 301-308.
7. Mansour, H., et al., Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2011. 24(3): p. 209-238.
8. Guivarch, E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, 2004, Université de Marne-la-Vallée.
9. Vandevivere, P.C., R. Bianchi, and W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 1998. 72(4): p. 289-302.
10. Forgacs, E., T. Cserhati, and G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 2004. 30(7): p. 953-971.
11. Pearce, C., J. Lloyd, and J. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and pigments*, 2003. 58(3): p. 179-196.
12. C, J.-S., et al., Kinetic characteristics of bacterial azo-dye decolorization by *Pseudomonas luteola*. *Water research*, 2001. 35(12): p. 2841-2850.
13. Fomina, M. and G.M. Gadd, Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource technology*, 2014. 160: p. 3-14.
14. Norris, K., et al., Marine polysaccharide-collagen coatings on Ti6Al4V alloy formed by self-assembly. *Micromachines*, 2019. 10(1): p. 68.

15. Manole Creanga, C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique, 2007, Toulouse, INPT.
16. Chitour, S., Chimie des Surfaces; Introduction à la Catalyse. Edition OPU Alger, 1981.
17. F, H.-Z., M.-H. W, and Y.-S. H, Mapping of drinking water research: A bibliometric analysis of research output during 1992–2011. *Science of the Total Environment*, 2013. 443: p. 757-765.
18. Vagner, C., Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse, 2003, Université Paul Verlaine-Metz.
19. Lecellier, A., Détection, caractérisation et identification des moisissures par spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman, 2013, Reims.
20. KHALLADI, A., F. DAMANE, and O. KHELIFT, Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption, 2020, universite Ahmed Draia-ADRAR.
21. Fernandez, M. and M. Murguía, Biosorption of an anionic dye by peanut shell modified with gemini surfactants: A study on the stability of the modification and the removal efficiency. *Journal of Molecular Liquids*, 2020. 317: p. 114262.
22. Bouras, H., et al., Biosorption of cationic and anionic dyes using the biomass of *Aspergillus parasiticus* CBS 100926T. *Water science and technology*, 2021.
23. Zhu, G., et al., The application of fluorescence spectroscopy for the investigation of dye degradation by chemical oxidation. *Journal of Fluorescence*, 2020. 30(5): p. 1271-1279.
24. Gun Gok, Z., et al., Removing of Congo red from aqueous solution by 2-hydroxyethyl methacrylate-g-poly(ethyleneterephthalate) fibers *Polymer Bulletin*, 2019.
25. Roy, T.K. and N.K. Mondal, Biosorption of Congo Red from aqueous solution onto burned root of *Eichhornia crassipes* biomass. *Applied Water Science*, 2017. 7(4): p. 1841-1854.
26. Agbaogun, B.K. and K. Fischer, Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. *Environmental monitoring and assessment*, 2020. 192(4): p. 1-20.
27. Yu, J., et al., Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure. *Water science and technology*, 2018. 77(5): p. 1303-1312.
28. Adelagun, R., et al., Kinetics of phosphate adsorption by Ca/Cr layered double hydroxide. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 2021. 15(2): p. 109-116.

ملخص

الهدف من هذا العمل هوا دراسة عملية الامتزاز للصبغ احمر الكونغو باستعمال الفطر المجهرى *Fusarium oxysporum*. تم دراسة اثر بعض العوامل (وقت التلامس درجة الحموضة التركيز الاولي للصبغ) على باستعمال الفطر. اظهرت النتائج ان قدرة الامتزاز العظمى بالنسبة للأحمر الكونغو كانت عند درجة حموضة 6. تم الوصول الى التوازن عند 60 دقيقة بالنسبة للتركيز الأولية يساوي 10 و 30 مغ / ل نسبة إزالة الصبغ تساوي 30 بالنسبة لكتلة 1 غ / ل من الممتز. يظهر ان نموذج شبه الدرجة الثانية موافق لنمذجة حركية الامتزاز مع معاملات الارتباط جد مرتفعة و قريبة من الوحدة . تبين دراسة توازنات الامتيازات ان نموذج لانغمير يصف جيدا عملية امتزاز احمر الكونغو على *Fusarium oxysporum*.

الكلمات مفتاحية: معالجة المياه، حركية الامتزاز، توازن الامتزاز، أحمر الكونغو، الفطر المجهرى.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le phénomène de biosorption du Rouge de Congo sur le *Fusarium oxysporum*. L'effet de certains paramètres opératoires (temps de contact, pH de solution et la concentration initiale du colorant) sur la capacité d'adsorption de colorant par la biomasse choisie a été étudié et évalué. Les expériences ont montré que, pour le Rouge de Congo, la capacité d'adsorption maximale est obtenue à pH = 6. L'équilibre d'adsorption est atteint à 60 minutes pour des concentrations initiales égales à 10 et 30 mg. L⁻¹. Le taux de décoloration est 30% pour une masse d'adsorbant de 1 g. L⁻¹. Le modèle de pseudo second ordre semble adéquat pour modéliser la cinétique d'adsorption avec des coefficients de régression linéaires bien élevés et proches de l'unité. L'étude d'isotherme montre que le modèle de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du RC sur le champignon *Fusarium oxysporum*.

Mots clés : Traitement des eaux, Rouge de Congo, *Fusarium oxysporum*, cinétique d'adsorption, isothermes.

Abstract

The objective of this work is to study the biosorption phenomenon of Congo Red on *Fusarium oxysporum*. The effect of some operating parameters (contact time, solution pH and initial dye concentration) on the dye adsorption capacity by the selected biomass was studied and evaluated. The experiments showed that, for Congo Red, the maximum adsorption capacity is obtained at pH = 6. The adsorption equilibrium is reached at 60 minutes for initial concentrations equal to 10 and 30 mg. L⁻¹. The rate of decoloration is 30% for an adsorbent mass of 1 g. L⁻¹. The pseudo second order model seems adequate to model the adsorption kinetics with linear regression coefficients well above and close to unity. The isotherm study shows that the Langmuir model describes well the process of RC adsorption on the fungus *Fusarium oxysporum*.

Key words: Water treatment, Congo red, *Fusarium oxysporum*, kinetics, isotherms.