

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB – BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

**Option: Génie de l'Environnement.**

**Thème :**

**Application d'un catalyseur à base d'argile  
et d'oxyde de titane pour la dégradation du  
Rouge Congo**

**Présenté par : M<sup>lle</sup> Faiza AMROUCHE et M<sup>me</sup> Amina MAINI.**

**Proposé et dirigé par:**

**M. Omar BOURAS, Professeur - Université Saad Dahlab-Blida 1**

**M<sup>lle</sup> Nassima BELHOUCHE, Attachée de Recherche au CNRDPA**

**Année universitaire 2018/2019**



## *Dédicace*

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, le respect, la reconnaissance... Aussi, c'est tout simplement que Je dédie ce memoire ...*

***A mon très cher père :** Toute l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers un être très cher. Vous avez toujours été mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour. Vous êtes et vous resterez pour moi ma référence, la lumière qui illumine mon chemin. Ce travail est le résultat de l'esprit de sacrifice dont vous avez fait preuve, de l'encouragement et le soutien que vous ne cessez de manifester, j'espère que vous y trouverez les fruits de votre semence et le témoignage de ma grande fierté de vous avoir comme père. J'implore Dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.*

***A ma très chère mère :** Aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous, vos sacrifices innombrables et votre dévouement firent pour moi un encouragement. Vous avez guetté mes pas, et m'avez couvé de tendresse, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Vous m'avez aidé et soutenu pendant de nombreuses années avec à chaque fois une attention renouvelée. Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.*

***A mon mari Houssem :** Pour l'amour et l'affection qui nous unissent. Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve. Tu m'as toujours encouragé, incité à faire de mon mieux, ton soutien m'a permis de réaliser le rêve tant attendu. Je te dédie ce travail avec mes vœux de réussite, de prospérité et de bonheur. Je prie Dieu le tout puissant de préserver notre attachement mutuel, et d'exaucer tous nos rêves ; sans oublié ma belle-mère Nacera Je profite de la présente occasion pour vous remercier pour tout le soutien, la sympathie et l'amour que vous m'accordez. Que Dieu le tout puissant vous comble de santé, de bonheur et vous prouve une longue vie pleine de joie.*

***A ma cher Sœur Selma :** Aucune dédicace ne peut exprimer mon amour et ma gratitude de t'avoir comme sœur. Je ne pourrais jamais imaginer la vie sans toi, tu comptes énormément pour moi, tu es la sœur qui assure son rôle comme il faut, je n'oublierais jamais ton encouragement et ton soutien le long de mes études, je t'estime beaucoup et je t'aime beaucoup. Je te souhaite beaucoup de succès, de prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur ; sans oublié son mari pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long mes études et leurs fille Nada.*

*A toute ma famille Maini, A ma belle-famille zouaoui, et mes amis, A mon binôme Faiza et toute la famille Amrouche, A ma très chère amie Yasmine, A Mes chers Cousines et cousins. Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*



## *Dédicaces*

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers.*

*A MES TRÈS CHERS MÈRE ET PÈRE*

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

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance,*

*Et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*Je t'aime ma chère Maman*

*Je t'aime mon cher Papa*

*A mes sœurs FATIMA, HOUDA, AYA, NIHAD*

*A ma nièce MARIA*

*A mon Fiancé*

*Je vous remercie pour votre aide.*

*A ma grand-mère qu'ALLAH la protège*

*A toute ma grande famille, mes tantes et mes oncles*

*Mes cousins et mes cousines*

*Mes ami(e)s NESREDDIN, SAIDA, MARIA, AHMED*

*A mon binôme Amina*

*A mes collègues de la promotion 2018/2019*

**FAIZA**



## **REMERCEMENTS**

Avant de commencer la présentation de ce travail, nous remercions ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à remercier sincèrement et très chaleureusement monsieur BOURAS Omar, Professeur à l'Université Saad Dahlab-Blida 1, d'avoir accepté de nous encadrer dans ce projet de fin d'études, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous exprimons tous nos remerciements à notre promotrice Mlle BELHOUCHE Nassima chercheuse au sein du CNRDPA centre Nationale de Recherche et de Développement de la Pêche et de l'Aquaculture pour son aide précieuse. Nous la remercions vivement pour nous avoir accompagnés tout au long de la réalisation de ce projet, pour sa disponibilité et pour ses conseils.

Nous exprimons nos vifs remerciements à :

- Tous nos professeurs, enseignants et à tout le personnel du département de génie des procédés et tou(te)s celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.
- A tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions les responsables du Centre National de Recherche et de Développement de la Pêche et de l'Aquaculture (CNRDPA) d'avoir accepté notre demande de stage au sein du laboratoire de physicochimie ainsi que toutes les personnes qui ont collaboré.

Enfin, nous ne finissons pas sans l'extrême gratitude et les remerciements les plus sincères à nos parents, qui nous ont soutenus durant toute la période de nos études.





## **Introduction**

L'eau, principal constituant des êtres vivants, est indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Elle est sollicitée pour des usages domestiques, agricoles et industriels. Elle est très souvent l'exutoire de la pollution produite. Elle est enfin un milieu naturel, un élément structurant du paysage, un lieu de loisir.

L'eau est surtout un milieu de vie, support d'une faune et d'une flore aquatique implantée sur les rives des lacs et des cours d'eau.

Cette fonction naturelle qui a été longtemps négligée prend de plus en plus de place dans les préoccupations des pouvoirs publics, des collectivités et des associations d'usagers ou de protection de l'environnement.

La pollution de nature organique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries.

Les colorants sont abondamment utilisés dans les industries de textile, papier, nourriture, cuir, cosmétique et pharmaceutique.

Les effluents industriels (colorants) pollués se déversent directement dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques sont ainsi les agents de la pollution.

Pour qu'un écosystème aquatique puisse se développer de façon équilibrée, il faut que la qualité de l'eau soit bonne. Dans le cas contraire lorsque les qualités de l'eau sont dégradées et l'écosystème aquatique perturbé, on parle de la pollution de l'eau [1].

Du point de vue traitement, de nombreux procédés chimiques ou encore physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients.

La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques [2].

Plusieurs colorants présentent des caractéristiques toxiques sur le milieu aquatique. Ce sont donc des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non

esthétique dans la vie aquatique. Comme ils sont nocifs cancérogènes, ils présentent donc un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

L'objectif de ce travail consiste en l'élimination, par adsorption et/ou photocatalyse, du Rouge Congo (colorant utilisé abondamment dans l'industrie algérienne et classé comme polluant dangereux à cause de sa forte toxicité et bioaccumulation, il est non biodégradable et difficilement photodégradable).

L'étude a porté sur les performances de ces procédés en utilisant de nouveaux matériaux naturels et/ou modifiés qui sont disponibles au niveau local.

Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé notre travail en trois chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à la présentation d'une synthèse bibliographique relative aux généralités sur la pollution aquatique par les colorants, les procédés des traitements et enfin sur l'écotoxicologie.
- Le deuxième chapitre est relatif à une description du matériel et méthodes expérimentales utilisées (Dispositif d'expérimentation, Appareillage d'analyse et protocoles expérimentaux).
- Le troisième chapitre présente les résultats obtenus et leurs discussions.
- Une conclusion résumant l'essentiel des résultats obtenus ainsi que des recommandations.

### III.1. Elimination du RC par l'adsorption sur CAL et GEOM

#### III.1.1. Cinétiques de l'adsorption du Rouge Congo RC

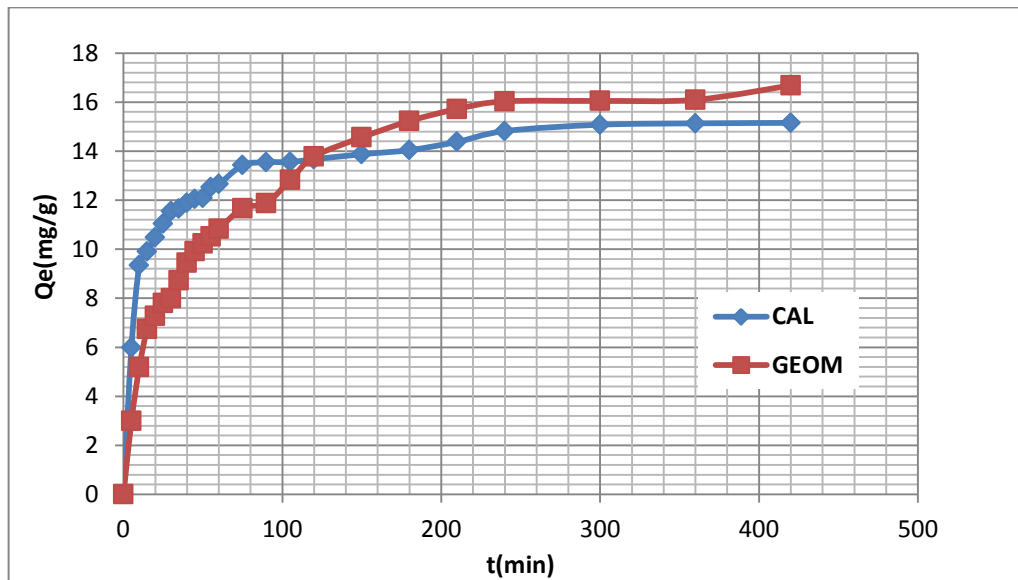
##### III.1.1.1. Effet du temps de contact

La Figure III.1 présente les cinétiques d'adsorption du rouge Congo sur les adsorbants CAL brut et GEO composite, à une concentration initiale de 20mg/L et à pH initial naturel des solutions ( $\text{pH} = 6 \pm 0,5$ ).

L'examen de ces courbes permet de tirer les phénomènes suivants :

- Les courbes obtenues sont de même allure avec un palier de saturation

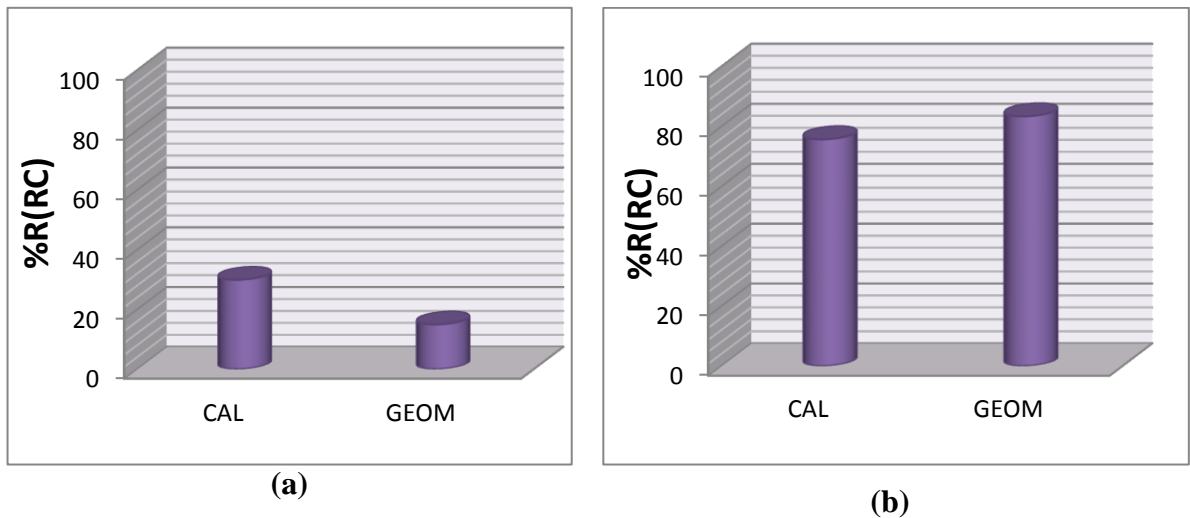
L'adsorption rapidement aux faibles temps de contact (adsorbant/adsorbat) pour atteindre enfin un état d'équilibre environ de  $t = 300$  min.



**Figure III.1** : Cinétiques d'adsorption du RG sur CAL et GEOM

( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m_{\text{ADS}} = 50$ mg ;  $T = 25$  °C et  $\text{pH} = 6 \pm 0,5$ )

La Figure III.2 présente les taux d'élimination des adsorbants CAL et GEOM.



**Figure III.2 :** Histogrammes montrent les pourcentages d'élimination du RC par les matériaux utilisés (a) Après 5min d'adsorption (b) Après 420min d'adsorption

Ces résultats montrent donc que les quantités fixées du RC par les deux matériaux adsorbants testés indiquent des cinétiques très lentes pour s'intensifier rapidement à partir de 3 min.

Après 5min de réaction, les quantités fixées par les supports CAL et GEOM sont respectivement de l'ordre de 6 et 3 mg/g correspondant à un taux d'élimination de 30% pour CAL et 15% pour GEOM.

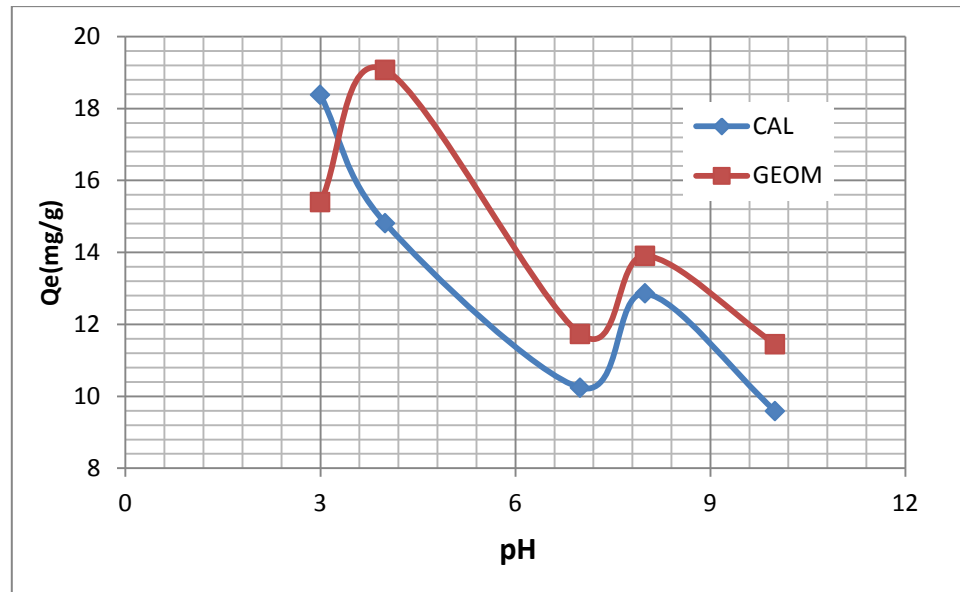
Après 7h de réaction, ces rendements s'améliorent au cours du temps et atteignent respectivement 76 et 83% correspondant à la rétention de 15 et 17 mg/g.

#### III.1.1.2. Effet du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut influencer, à la fois, la structure de l'adsorbant et celle de l'adsorbât ainsi que les mécanismes d'adsorption.

Il est donc important de connaître l'évolution de l'adsorption à différents pH.

La Figure III.3 montre l'évolution des quantités adsorbées du RC par les deux matériaux en fonction du pH de la solution.



**Figure III.3:** Effet de pH sur l'évolution de la quantité éliminée de RC  
( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $m_{\text{ADS}} = 50 \text{ mg}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

L'examen des courbes de la Figure III.3 montre que l'adsorption est favorisée en milieu acide avec des taux d'élimination de 92% (CAL) à pH = 3 et 77% (GEOM) à pH = 4.

Cette efficacité diminue avec l'augmentation du pH de la solution (milieu basique), à pH = 10 ces rendements se réduisent respectivement à 18 et 57 %.

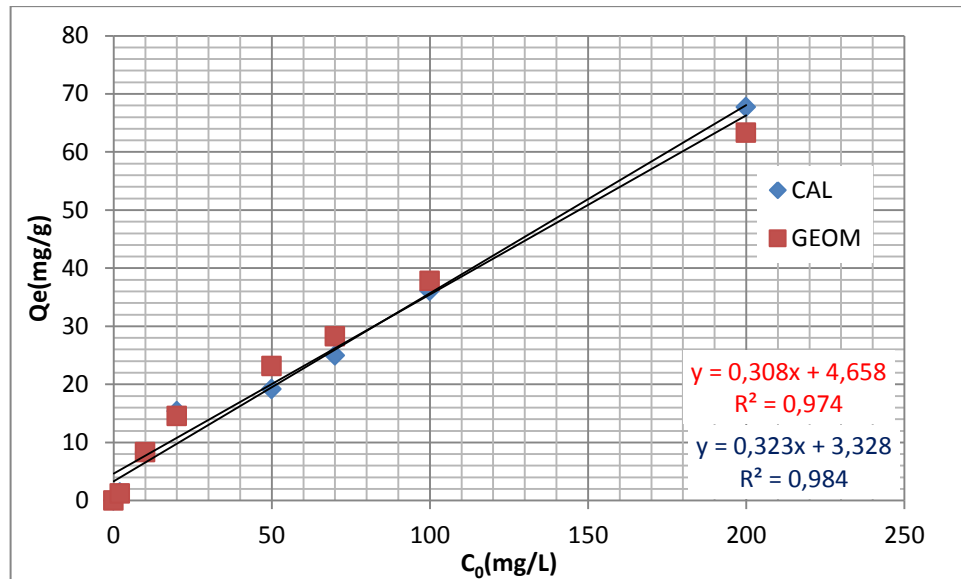
Comme le colorant RC est un colorant azoïque, sa fixation sur un support chargé positivement en milieu acide devient prépondérante et donc plus facile.

La présence des ions  $\text{H}^+$  en milieu acide entraîne la formation de charges positives à la surface de matériau et création de nouveaux sites supplémentaires. Ceci se traduit par de fortes attractions électrostatiques qui apparaissent entre les sites positifs de surface et les charges anioniques des molécules de RC.

Ces fortes capacités d'adsorption se traduisent par des rendements d'élimination d'environ de 100% aussi bien pour la matrice CAL que pour celle du GEOM.

### III.1.1.3 Effet de la concentration

La concentration initiale du colorant est l'un des paramètres qui affecte considérablement la capacité de rétention des matériaux. Les résultats correspondants sont présentés ci-dessous sur la Figure III.4



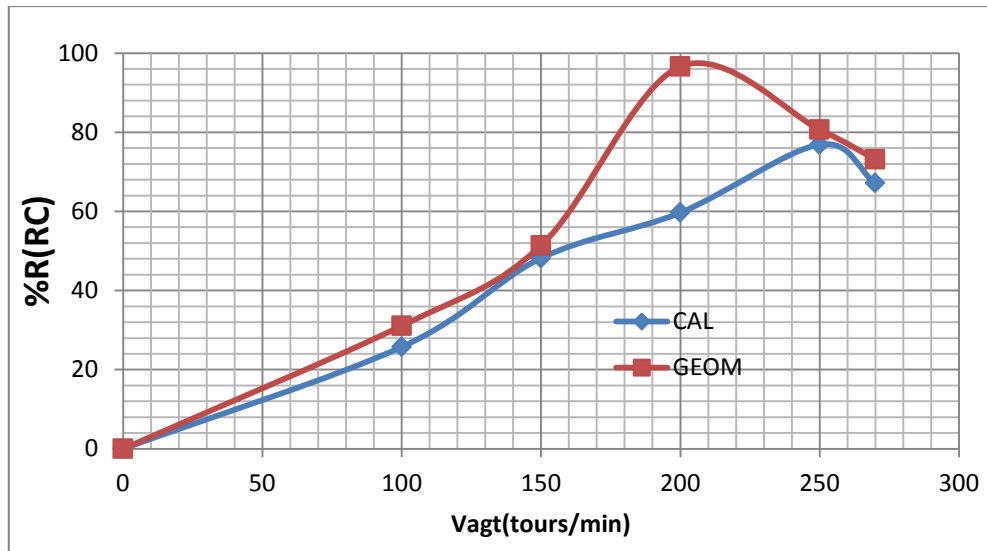
**Figure III. 4 :** Effet de la concentration initiale sur l'évolution du rendement d'élimination du rouge Congo RC ( $m_{ADS} = 50\text{mg}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$  et à  $\text{pH} = 6 \pm 0,5$ ).

Pour les deux adsorbants, les courbes montrent que le rendement d'adsorption RC augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbât jusqu'à la saturation des sites actifs des adsorbants CAL brut et GEOM.

Une augmentation dans la concentration du polluant favoriserait donc l'adsorption et augmenterait donc les rendements d'élimination.

#### III.1.1.4. Effet de la vitesse d'agitation

Comme le montre la Figure III.5, la fixation des molécules de rouge Congo sur les adsorbants (CAL brut et GEOM) dépend de la vitesse de l'agitation.



**Figure III.5 :** Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption du (RC)

( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ;  $m_{\text{ADS}} = 50\text{mg}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6 \pm 0,5$  ).

Comme indiquées dans ces courbes, les quantités éliminées de RC augmentent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

L'analyse de courbes présentées sur la Fig.III.5 montre que les vitesses optimales d'agitation pour lesquelles les rendements sont maximaux (77% pour CAL et 97% pour GEO) sont de 250 et 200 tours/min respectivement pour CAL et GEOM).

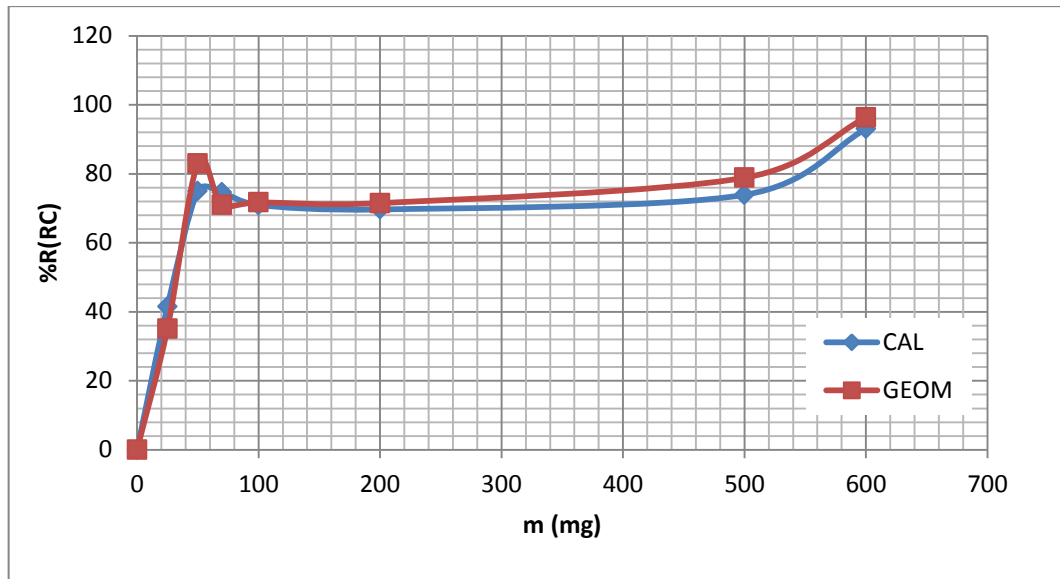
Aux vitesses plus élevées  $V_{\text{agt}} = 250$  et 200 tours/min ces rendements diminuent pour atteindre 68% pour CAL et 73% pour GEO.

Ceci peut s'expliquer par la turbulence causée par la forte agitation. En effet, le mouvement turbulent affecte le transfert de masse ainsi que la fixation des molécules du RC sur la surface externe de l'adsorbant.

#### III.1.1.5. Effet de masse d'adsorbant

La recherche de la masse optimale, essentielle et suffisante d'un adsorbant, est une étape nécessaire à toute étude sur l'adsorption.

Pour étudier l'influence de la masse de l'adsorbant, nous avons mené une série d'expériences pour lesquelles différentes masses d'adsorbants sont fixées et étudiées :  $m_{\text{ADS}} = (25, 50, 70, 100, 150, 200, 500 \text{ et } 600\text{mg})$ .



**Figure.III. 6:** Adsorption du RC par différentes de masses sur CAL brut et GEOM  
( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $\text{pH} = 6 \pm 0,5$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

La Figure III.6 présente l'évolution du rendement d'élimination du RC en fonction des masses des adsorbants mises en réaction.

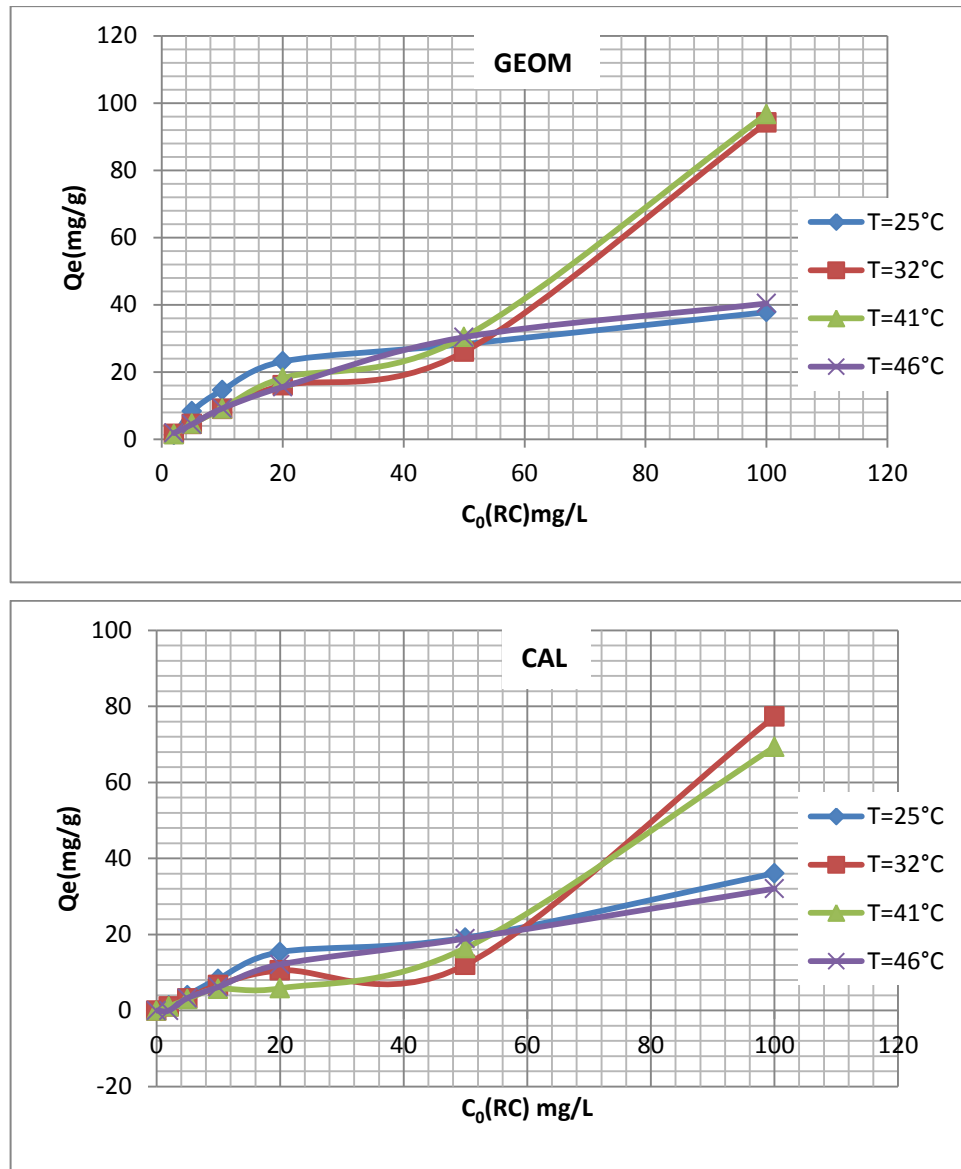
Les résultats montrent que les rendements augmentent avec l'augmentation de la masse. La masse optimale est de 70 mg pour le CAL et 50mg pour le GEOM.

Au-delà là de ces deux masses, des paliers de saturation sont obtenus montrant par là la saturation de ces matériaux en polluant.

#### III.1.1.6. Effet de la température sur l'adsorption

L'influence de la température sur la capacité de rétention de CAL brut et le GEOM a été également étudiée, avec les températures suivantes :  $T = (25 ; 32 ; 41 \text{ et } 46 \text{ }^\circ\text{C})$ .





**Figure.III. 7:** Effet de la température sur l'évolution du rendement d'élimination du RC par les matériaux utilisés ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m_{ADS} = 50$  mg ;  $pH = 6 \pm 0,5$  )

D'après la Figure.III.7, les quantités d'adsorption du RC sur CAL brut et GEOM augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de RC en fonction de la température. Les courbes obtenues à  $T = 32$  °C et à  $T = 41$  °C présentent des mêmes allures caractérisées par de fortes adsorptions à partir de la concentration résiduelle de 50 mg/L.

Les autres courbes obtenues à  $T = 25$  °C et  $T = 46$  °C sont similaires avec des quantités qui ne dépassent pas 40 mg/g à la concentration résiduelle de 100 mg/L aussi bien pour le support CAL que pour GEOM.

## III.2. Elimination du RC par photocatalyse

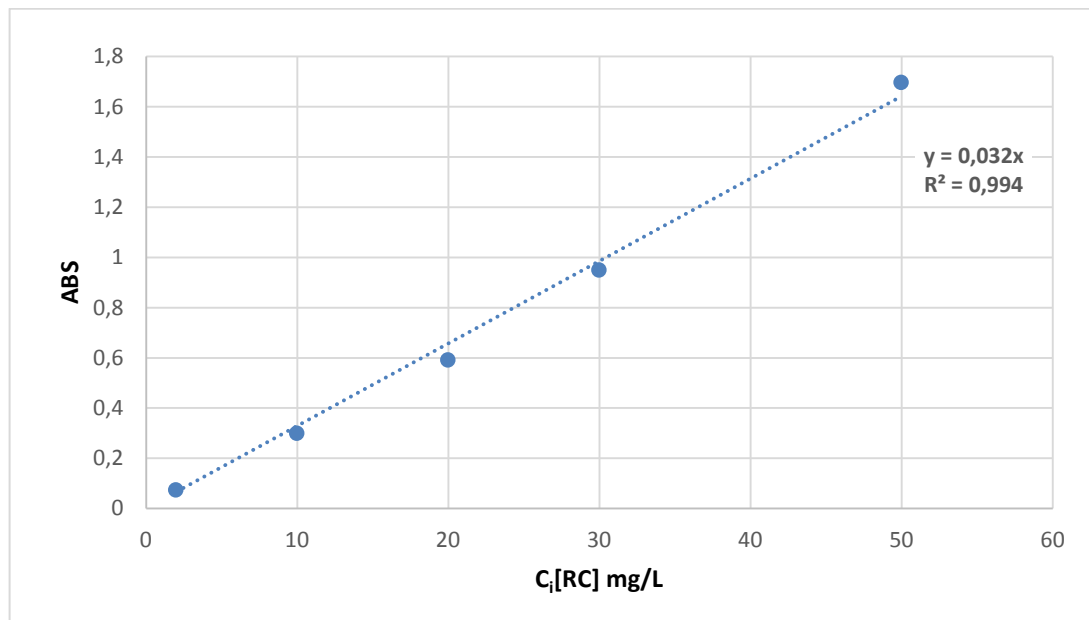
Dans cette partie, nous exposons les résultats de la photo-dégradation du RC en présence du catalyseur CAL15. Les paramètres physicochimiques influençant la dégradation du RC comme la concentration initiale du polluant, la masse du catalyseur, le pH du milieu, et la puissance des irradiations UV, sont également étudiés.

A la fin de cette partie, nous avons appliqué notre technique d'épuration sur un rejet réel et sur de l'eau de mer dans le but d'évaluer la performance du procédé proposé aussi bien en milieu complexe qu'en milieu extrêmement salé.

### III.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour déterminer les concentrations résiduelles du RC après traitement, nous avons établi une courbe d'étalonnage avec plusieurs concentrations.

La Figure III.8 montre l'évolution des absorbances lues par spectroscopie UV- visible en fonction des concentrations en RC déjà préparées  $Abs = f(C_i [RC])$  à la longueur d'onde maximale appropriée ( $\lambda_{max} = 499 \text{ nm}$ ).



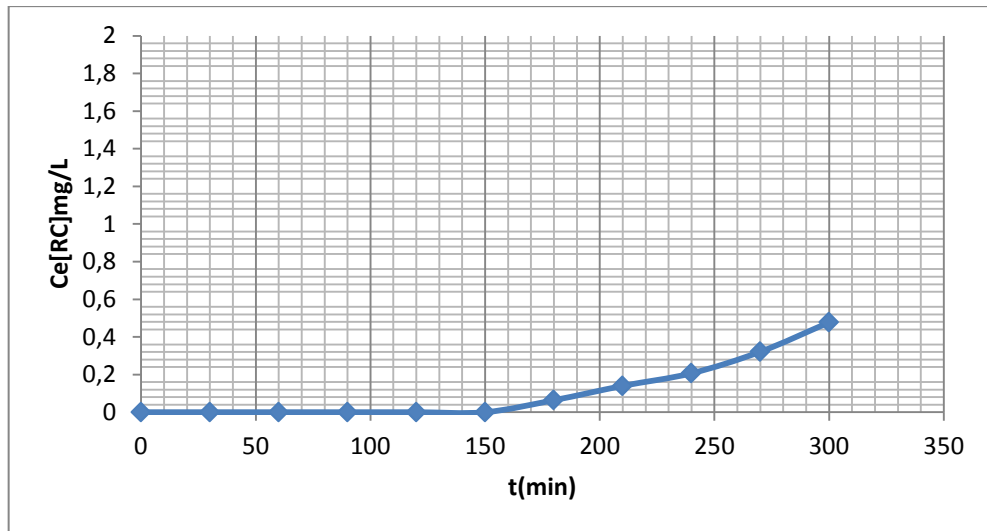
**Figure III.8:** Courbe d'étalonnage du polluant RC

Cette droite indique, de façon claire, une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de soluté avec un coefficient de régression Très satisfaisant ( $R^2 = 0,994$ ). L'équation correspondante est :

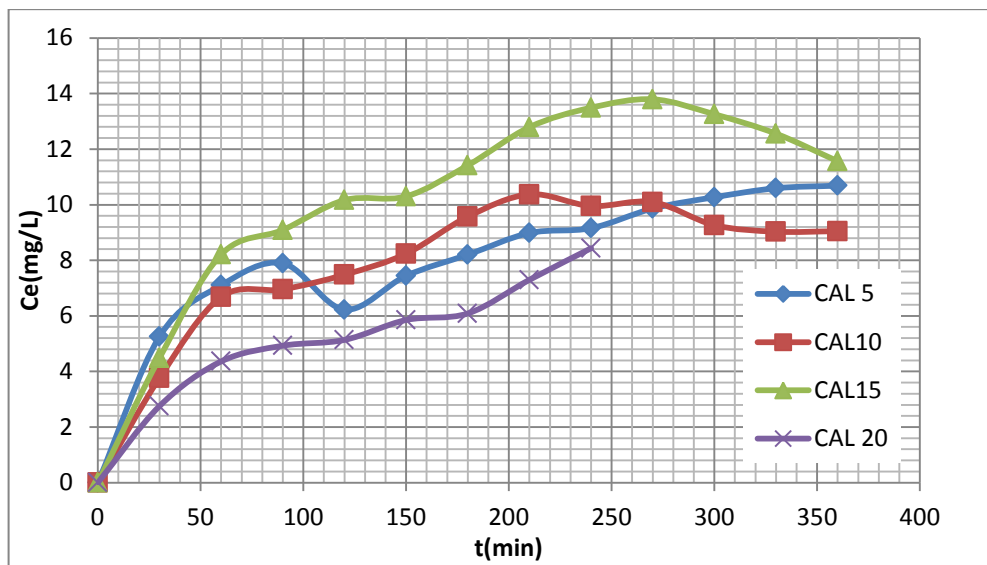
$$Y = a * X \text{ avec } a = 0,032$$

### **III.2.2. Activité photocatalytique des différents matériaux étudiés**

Avant d'étude la dégradation photocatalytique de RC par le CAL15, nous avons testé l'effet des rayonnements UV sur la dégradation de RC en absence totale des matériaux. Par la suite, nous avons testé l'influence de quatre matériaux (CAL5, CAL10, CAL15, CAL20) sur la dégradation du RC en présence de la lumière.



(a)



(b)

**Figure III.9:** (a) Dégradation du RC par photolyse (b) Cinétiques de dégradation de la RC en présence des différents photocatalyseurs (CAL5, CAL10, CAL15, CAL20), ( $C_0 = 20\text{mg/L}$  ;  $m_0 = 0,1\text{g}$  ;  $\text{pH} = 6 \pm 0,5$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

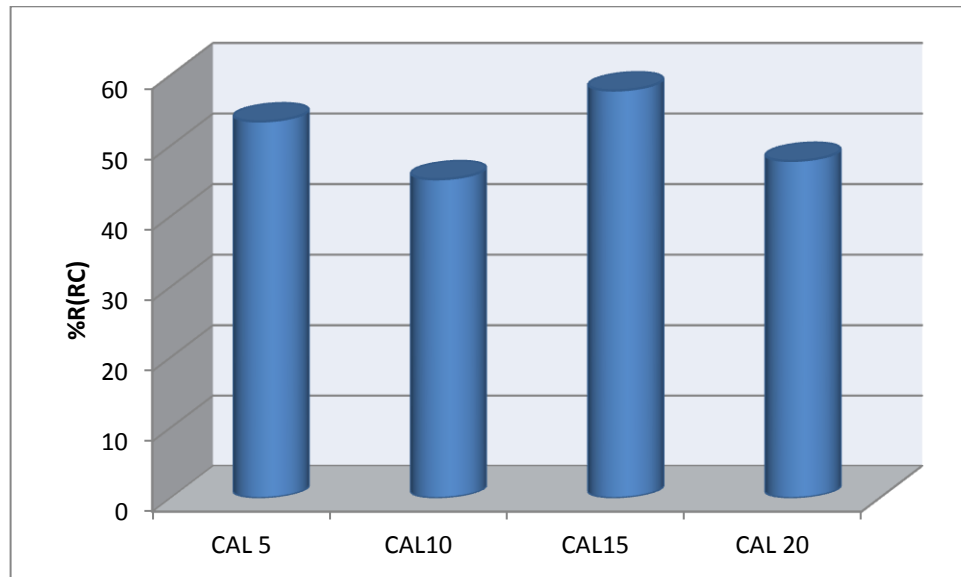
Comme le montre le graphe de la Figure III.9 (a), la dégradation des molécules de RC par la lumière UV est nulle pour les premiers temps. Après 150 min d'irradiation, les quantités éliminées de RC augmentent lentement pour atteindre des rendements de l'ordre de 23%.

Les graphes de la Figure III.9 (b) montrent aussi que les quantités du RC éliminé augmentent avec l'augmentation du temps de dégradation. Le meilleur rendement 58% est enregistré avec la matrice CAL15 après 6h de réaction.

Ces rendements sont calculés selon la relation suivante :

$$\%R = 100 * (1 - C(t))/C_0 \quad \text{Eq III.1}$$

Où  $C(t)$  et  $C_0$  représentent les concentrations respectivement à l'instant  $(t)$  et à l'instant initial  $(t_0)$ .



**Figure III.10 :** Histogrammes montrant les rendements obtenus par les différents matériaux utilisés après 5h d'irradiation.

Pour le reste de l'étude, nous nous limiterons à utiliser uniquement le CAL15 qui s'est avéré le plus efficace.

### III.2.3. Etude de la dégradation photocatalytique de RC par CAL15

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation photocatalytique du RC en utilisant le matériau CAL15.

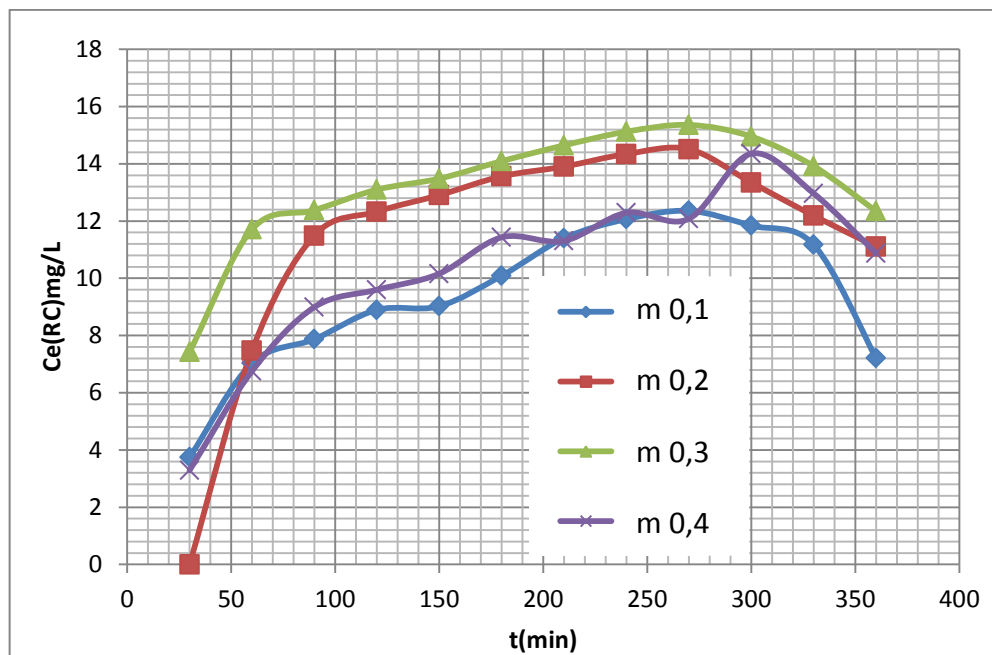
Les paramètres suivants influençant ce phénomène sont également étudiés :

La masse du catalyseur, la concentration initiale du RC, le pH de la solution, la puissance des irradiations UV et la nature de l'eau à traiter.

#### III.2.3.1. Influence de la masse du catalyseur CAL15 sur la dégradation du RC

L'effet de la masse de CAL15 sur la dégradation photocatalytique de la solution du RC a été étudié en faisant varier de masse du matériau CAL15 ( $m = 0,1 \text{ g} ; 0,2 \text{ g} ; 0,3 \text{ g}$  et  $0,4 \text{ g}$ ) dans des volumes identiques de  $200 \text{ mL}$  et au  $\text{pH} = 6 \pm 0,5$ .

Les résultats correspondants sont présentés sur la Figure III.11



**Figure III.11:** Influence de la masse de catalyseur CAL15 sur la dégradation photocatalytique du RC ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $\text{pH} = 6 \pm 0,5$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Les courbes représentent l'évolution des quantités éliminées de RC par CAL15 en fonction du temps de la réaction photocatalytique.

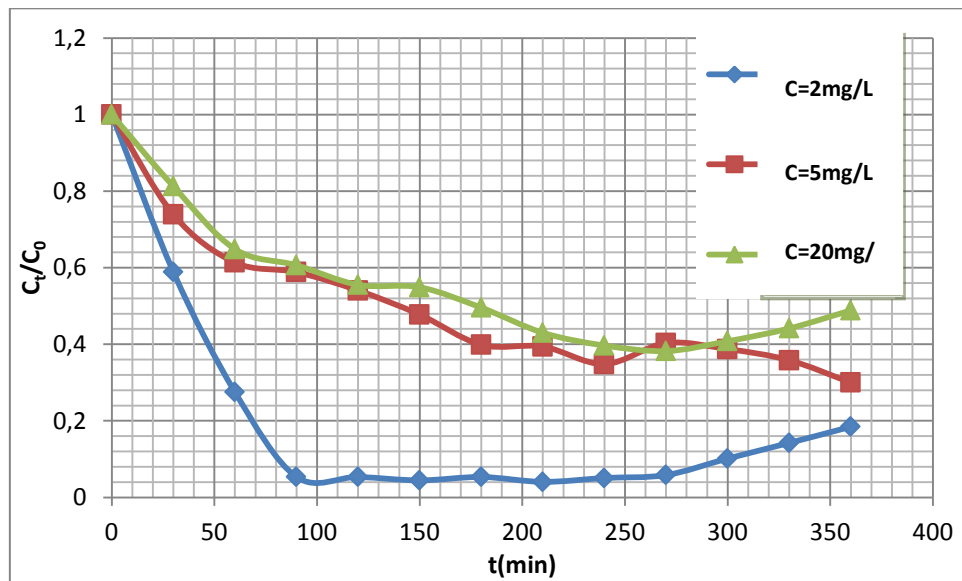
La masse optimale donnant le meilleur rendement est 0,3 g.

Des masses plus élevées provoquent des diminutions du rendement à cause de l'effet écran qui est créé par les particules du catalyseur présentes en suspension.

Ces courbes montrent aussi qu'au temps  $t = 300$  min, une diminution du rendement éliminatoire est observée. Ceci peut être lié à l'apparition de nouvelles substances (sous produits de dégradation) qui sont issus du processus photocatalytique et qui absorbent dans la même longueur d'onde que le RC.

### III.2.3.2: Influence de la concentration du polluant

L'effet de la concentration initial du RC sur l'efficacité de dégradation photocatalytique a été étudié pour les concentrations suivantes  $C_0$  [RC] = (2 ; 5 et 20 mg/L).



**Figure III.12:** Effet de la concentration initiale de RC ( $m_0 = 0,1$ g ;  $\text{pH} = 6 \pm 0,5$  ;  $T = 25 \pm 1$  °C).

La Figure III.12 rapporte les cinétiques de dégradation photocatalytique de RC en fonction du temps en présence de CAL15 et à différentes concentrations de RC.

En effet, pour une concentration initiale en colorant de 20 mg/L, le pourcentage d'élimination environ 70% est observé après 240 min d'irradiation, alors qu'avec les

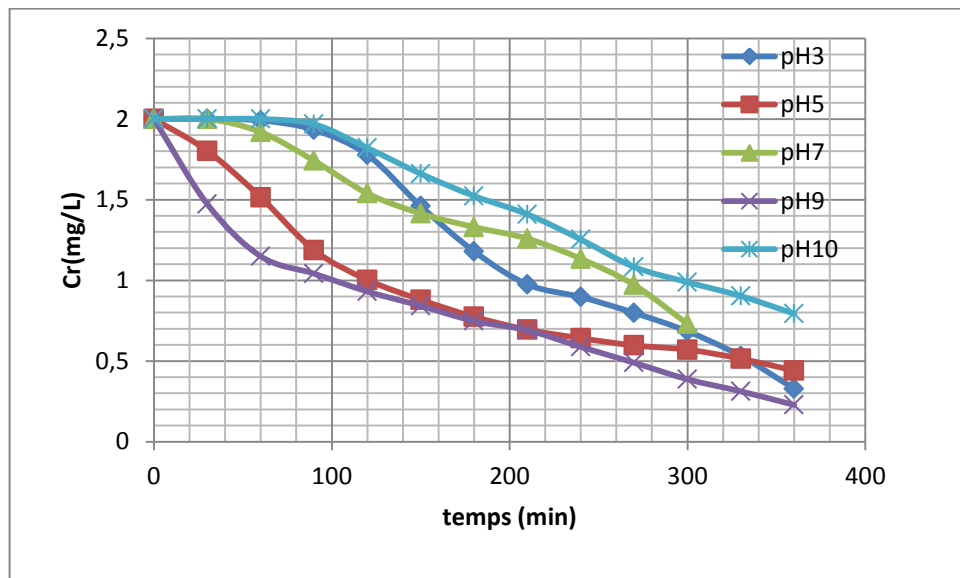
concentrations de 5 et 2mg/L, ces rendements photocatalytiques sont respectivement de l'ordre de 70% après 360min et 80% 240min d'irradiation.

La concentration optimale de 2 mg/L sera donc maintenue constante dans la suite de cette étude.

### III.2.3.3. Influence du pH de la suspension

Dans le cas de l'activité photocatalytique, l'analyse de l'effet de pH est importante afin d'évaluer l'efficacité du traitement dans le cas où l'eau est chargée en polluant organique (RC).

Une série d'expériences a été menée dans laquelle le pH du milieu a été ajusté à pH= 3 ; 5 ; 7 ; 9 et 10. La Figure III.13 présente les résultats des concentrations éliminées de RC après 5h d'irradiation.



**Figure III.13 :** Effet de pH sur l'évolution de concentration éliminée de RC ( $C_0 = 2\text{mg/L}$  ;  $m_0 = 0,1\text{g}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Les résultats illustrés sur la Figure III.13 montrent, à première vue, que la cinétique de dégradation du rouge Congo est pratiquement identique pour les cinq valeurs de pH choisies.

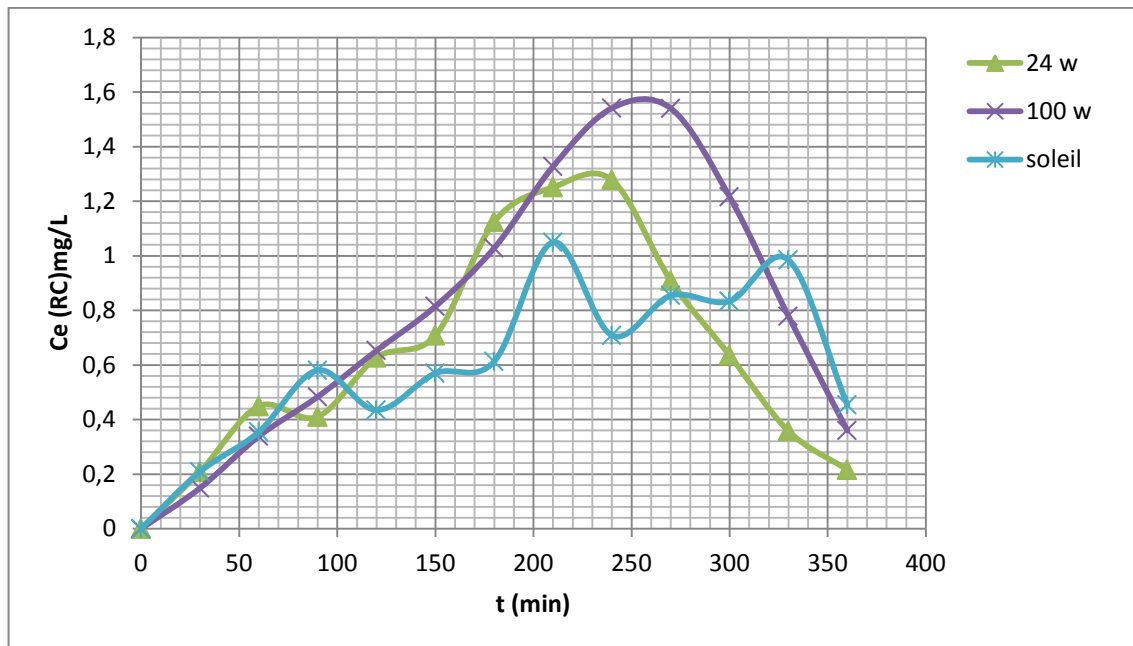
Les rendements d'élimination sont faibles à pH (7 et 10) avec un rendement d'élimination environ de 60% à 150 min et à 210 min d'irradiation mais qui augmentent à 80% à pH = 9.



### III.2.3.4 Influence de la lumière

Le test de l'influence de la lumière sur la dégradation de rouge Congo a été effectué en utilisant deux lampes de puissances différentes (24w et 100w) et la lumière solaire.

La Figure III.14 montre les cinétiques de dégradation de RC sous l'influence du flux photonique incident.



**Figure III.14:** Influence de l'intensité de lumière sur la dégradation de RC ( $C_0 = 2\text{mg/L}$  ;  $m_0 = 0,1\text{g}$  à ;  $\text{pH} = 9 \pm 0,04$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

La dégradation de RC augmente sensiblement avec l'augmentation de l'intensité lumineuse. Nous remarquons que l'augmentation de l'intensité de dégradation est synonyme par rapport aux trois puissances lumineuses, les radiations de 100w sont plus efficaces pour l'élimination de RC (90% à 3h d'irradiation), puis successivement de 24w et UV solaire.



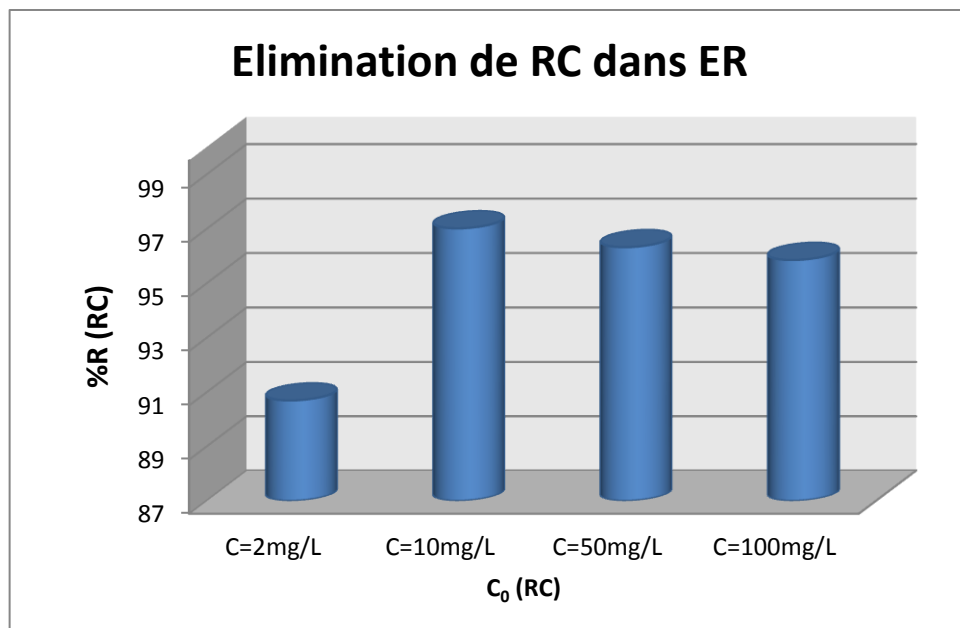
**Figure III.15 :** Photo numérique montrant le dispositif photocatalytique à l'air libre.



**Figure III.16:** Photo numérique montrant les bassins d'élevage (source du rejet traité, CNRDPA)

Le **Tableau III.1** ci-dessous résume les résultats de la caractérisation de l'échantillon prélevé l'eau de rejet aquacole (ER) avant et après traitement photocatalytique :

	ER brute	ER contaminé avec le RC	ER traité
pH	8,80	9,04	9,41
T (°C)	20,5	19,3	18,3
Salinité (mg/L)	0,7	0,5	0,5
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	17,19	1278	1585
O <sub>2</sub> Dissous (mg/L)	3,90	7,29	-
MES (mg/L)	$2,5 \times 10^{-5}$	-	-
C (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) (mg/L)	0,2016	-	0,0239
C (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) (mg/L)	0,8900	-	0,133
C (PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) (mg/L)	2,100	-	-
C [RC] (mg/L)	-	2	0,5198



**Figure III.17:** Histogramme montrant les rendements obtenus pour chaque concentration.

La Figure III.17 représente les rendements d'élimination de RC pour chaque concentration, nous observons que la concentration optimale pour ER est de 10mg/L avec un rendement de (96%), ainsi que (90%) pour 2mg/L.

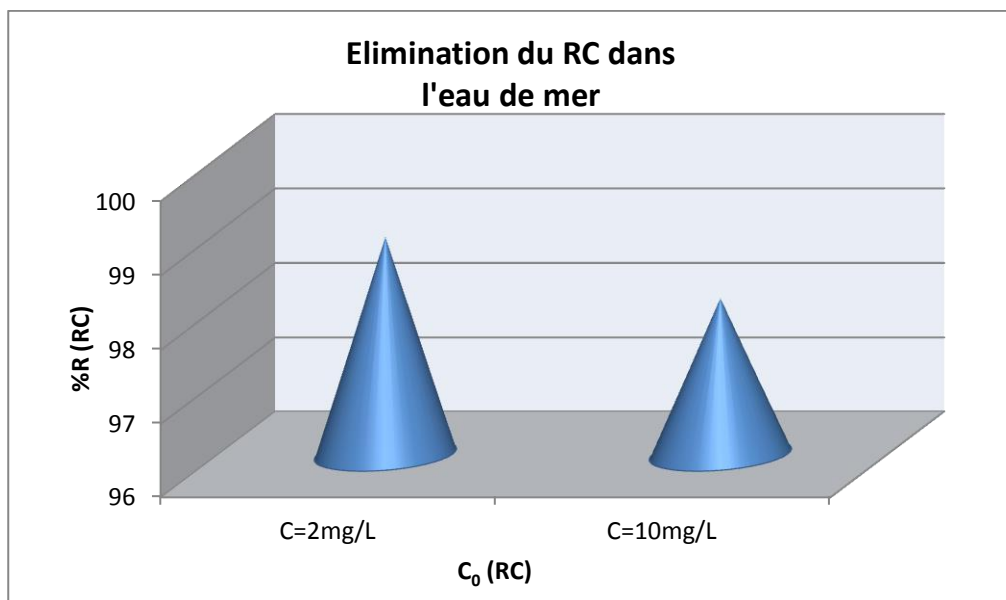
### III.3. Application sur un l'eau de mer

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation de RC par le CAL15 dans des échantillons de l'eau de mer en faisant varier la concentration initiale de polluant.

On a préparé des solutions de concentration initiale de 2 mg/L et 10 mg/L de RC, les résultats obtenue sont présenté dans la Figure .III.18.

Le **Tableau III.2** Résultats de la caractérisation de l'échantillon prélevé de l'eau de mer (EM) avant et après traitement photocatalytique :

	EM brute	EM contaminé avec le RC	EM traité
pH	8,11	8,92	8,90
T (°C)	20,7	20,4	21,1
Salinité (mg/L)	39,7	47,7	18,5
Conductivité (mS/cm)	59,7	69,7	25,8
O <sub>2</sub> Dissous (mg/L)	4	9,61	8,68
C (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) (mg/L)	0,1142	-	-
C (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) (mg/L)	0,0157	-	-
C (PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) (mg/L)	0,0663	-	-
C [RC] (mg/L)	-	10	1,5319



**Figure III.18:** Histogramme montrant l'influence de la salinité de l'eau de mer sur l'élimination photocatalytique du RC

D'après la Figure III.18, nous remarquons que la meilleure élimination de RC est de (98%) à 2mg/L et environ de (97%) à 10mg/L. On déduit qu'à des faibles concentrations de RC en EM la salinité aide la photodégradation de RC.

### **III.4 Test de Toxicité du RC et ses sous produits de dégradation sur *Artémia Salina***

#### **III.4.1 Etude de la toxicité du RC et de ses sous produits de dégradation par l'emploi de l'*Artémia Salina***

Dans l'environnement (eau, air, sol), certaines teneurs chimiques excessives peuvent causer des mortalités : on parle alors de concentrations létales ou CL. La détermination des concentrations létales est généralement faite à l'aide de bio-essai ou la CL<sub>50</sub> est souvent la mesure terminale, c'est-à-dire la concentration qui tue 50% des individus exposés [98].

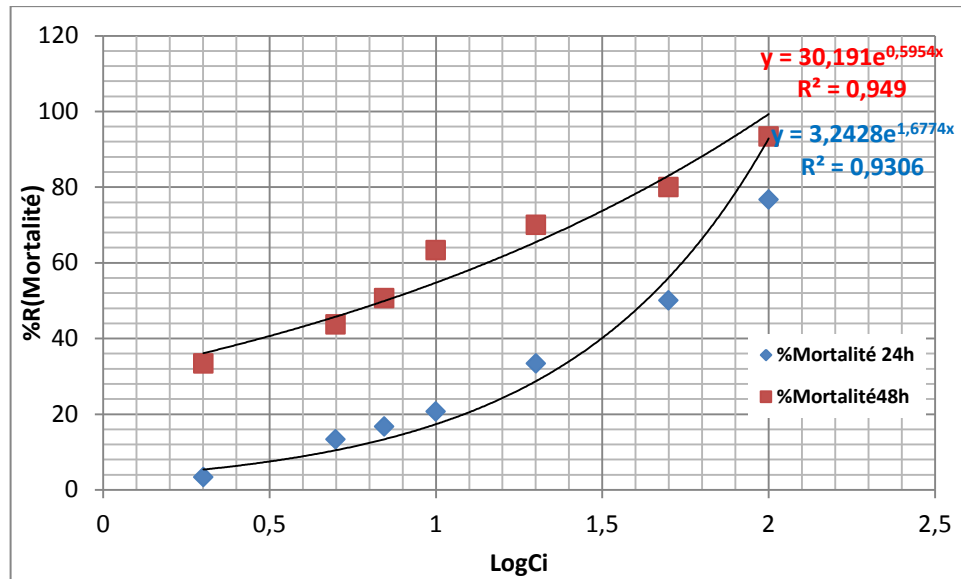
Dans cette partie nous avons étudié d'abord la toxicité de la molécule mère RC avant traitement après 24h d'exposition et 48h. Ensuite nous avons testé la toxicité de nos échantillons après traitement photocatalytique.

#### **III.4.2 Etude de la toxicité du RC avant traitement**

Les études de toxicité ont été réalisées à pour but de déterminer la concentration létale de rouge Congo après 24h et à 48h ; en présence de l'*Artémia* âgés de 24h.

Plusieurs concentrations de RC sont étudiées en trois (03) répliques.

Le test est validé quant le taux de mortalité chez les témoins < 20%.



**Figure III.19:** Evaluation de la toxicité du RC sur Artémia Salina à différentes concentrations de RC après 24 et 48h

#### A- Taux de mortalité en 24 h

Pour 50% de mortalité, nous allons déterminer la concentration qui tue 50 % de nauplii.

Selon le graphe :

$$Y = 3,242 \times e^{1,677x}$$

$$\ln Y = \ln 3,242 + 1,677x$$

$$\text{D'où: } x = \frac{\ln Y - \ln 3,242}{1,677}$$

- $\ln Y = \ln (50\%)$
- $x = \text{Log} (\text{CL}50)$

Donc :

- $x = \text{Log} (\text{CL}50) = 1,6314$  d'où :  $\text{CL}50 = 10^{1,6314}$

Donc la concentration létale à 24h est  $\text{CL}50 (24h) = 42,7957 \text{ mg/L}$ .

#### B- Taux de mortalité en 48h

Selon le graphe :

$$Y = 30,19 \times e^{0,595x}$$

$$\ln Y = \ln 30,19 + 0,595x$$

$$D'où: X = \frac{\ln Y - \ln 30,19}{0,595}$$

- $\ln Y = \ln (50\%)$
- $x = \text{Log} (CL50)$

Donc :

- $x = \text{Log} (CL50) = 0,8479$  d'où :  $CL50 = 10^{0,8479}$

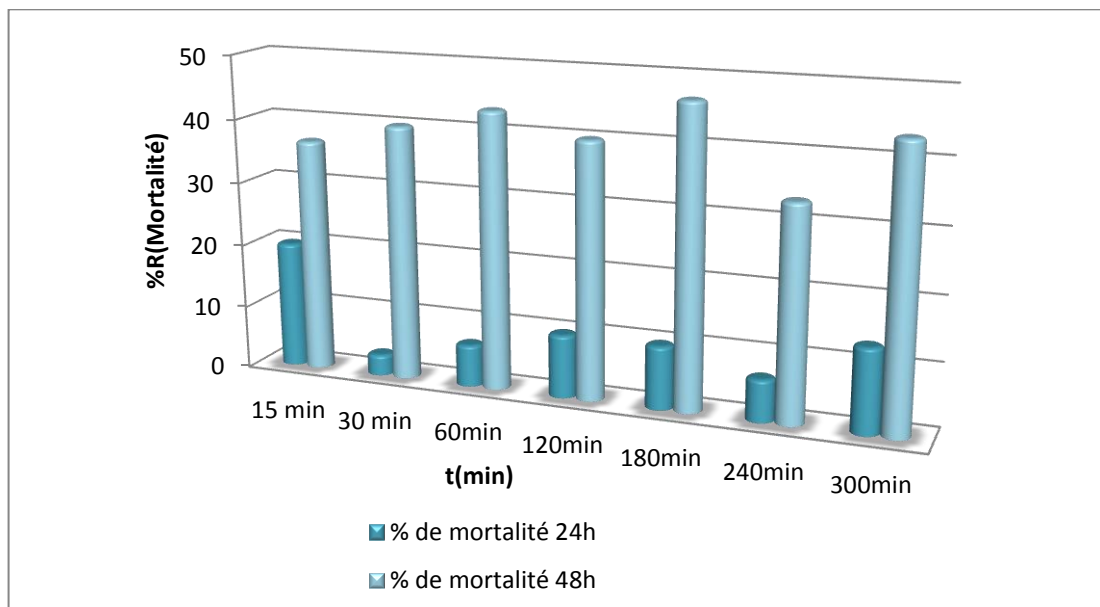
Donc la concentration létale à 48h est  $CL50 (48h) = 7,0453 \text{ mg/L}$ .

Nous remarquons que les pourcentages de mortalité augmentent au fur et à mesure que la concentration augmente

### III.4.3. Evaluation de la toxicité des sous produits générés lors du processus photocatalytique

#### A. Par lampe UV (24w)

La Figure ci-dessous présente le pourcentage de mortalité enregistrée en fonction des échantillons des sous-produits de la RC traités par irradiations UV.

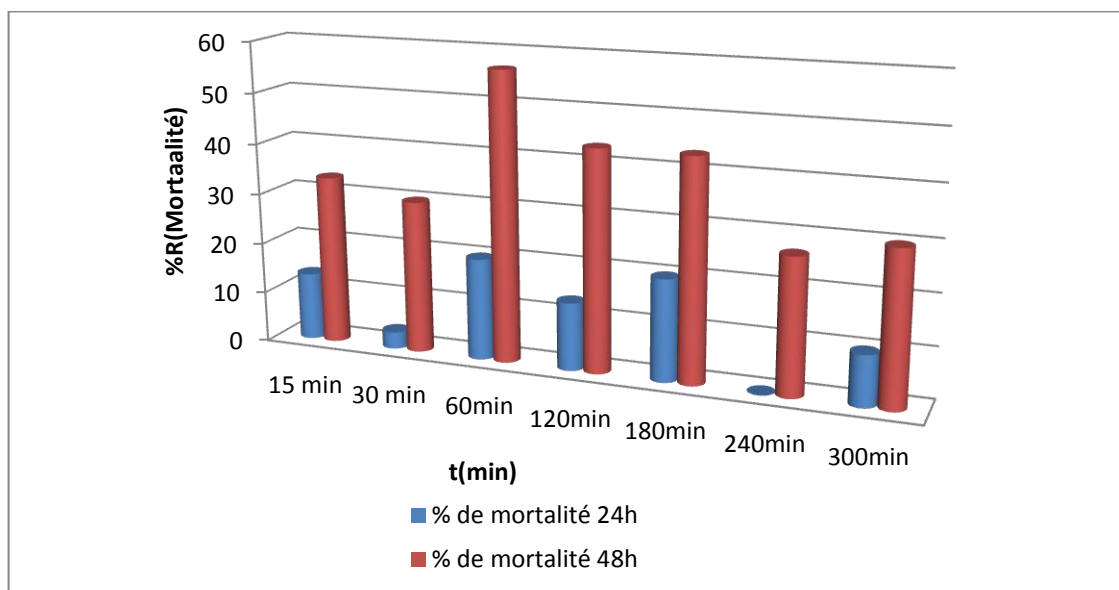


**Figure III.20:** Histogramme montre les taux de mortalité obtenus après 5h d'irradiation de (24w).

Nous distinguons que les échantillons qui ont resté 5h exposé à l'irradiation UV ont causé le taux de mortalité le plus élevé qui ne dépasse pas les 50% pour les 48h de teste, par contre le taux de mortalité pour 24h de test est négligeable ne dépasse pas les 20%. Ceci peut être lié à la concentration de la molécule toxique qui change avec l'augmentation du temps d'irradiation.

### B. Par rayonnement solaire

La Figure III.21 présente le pourcentage de mortalité enregistrée en fonction des échantillons des sous-produits de la RC traités par irradiations solaire.



**Figure III.21:** Histogramme montre les taux de mortalité obtenus après 5h d'irradiation solaire.

Nous remarquons que les échantillons qui ont resté 1h exposé aux irradiations UV-Solaire ont causé un taux de mortalité plus élevé qui dépasse les 50% comparées à celle de 2, 3, 4 et 5h (entre 20 et 40%) pour les 48h de test. Pour 24h de test ne dépasse pas les 20%, ceci peut être lié à la nature de la molécule dégagée au cours de la durée d'irradiation.



## ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تحديد فعالية الادمصاص و التحفيز الضوئي على مياه ملوثة بصيغ الأحمر الكونغو . والتقنيتين هما الادمصاص على كالكسيت طبيعي (CAL) و geo مواد معدلة (GEOM) ، التحفيز الضوئي على كالكسيت معدل ب 15 % من التيتان . وكذلك دراسة السمية لتحديد الجرعة المميتة (CL50) في غضون 24 ساعة و 48 ساعة للارتيميا بسبب الأحمر الكونغو.

دراسة خاصيات الادمصاص لاحمر الكونغو تسمح بتحديد الظروف المثلى التالية : الكتلة تساوي مغ = m(GEOM) و 50 مغ = m(CAL) ، سرعة الاهتزاز لكل من (CAL) و (GEOM) تساوي علي التوالي 250 و 200 دورة في دقيقة و درجة الحموضة تقدر ب 3،4 ل GEOM و CAL مع وقت التوازن ل (GEOM) يساوي 210 دقيقة و 150 دقيقة ل (CAL) ، هذه الدراسة تبين أن زيادة تركيز RC في المعلق ينتج زيادة ظاهرة الادمصاص لكل من (CAL) و (GEOM).

الشروط المثالية المتحصل عليها من خلال عملية التحفيز الضوئي هي درجة الحموضة تساوي 9 ، تركيز RC 2 مغ/ل مع كتلة CAL 15 تقدر 0,3 غ و تأثير الإشعاع 100 w . تبين النتائج التي تم الحصول عليها أن معدل الخفض يصل إلى 80 % بعد 5 ساعات من الأشعة فوق البنفسجية.

اختبارات السمية لأحمر الكونغو قبل و بعد عملية التحفيز الضوئي على الارتيميا سلينا، تظهر نسبة الوفيات 50% في مدة 24 و 48 ساعة أن التركيز المميت هو  $CL50 (24h) = 43$  و  $L50 (48h) = 7$  مغ/ل.

**كلمات البحث :** الادمصاص، الكالكسيت، geo مواد معدلة ماصة، التدهور، التحفيز الضوئي، محفز ، الأحمر الكونغو، الارتيميا ساليينا.

**Résumé :**

Cette étude a pour but de déterminer l'efficacité de l'adsorption et/ou de la photocatalyse dans le traitement d'eaux contaminées par le rouge Congo RC. Les deux procédés sont l'adsorption sur une calcite naturelle (CAL) ou un géomatériau modifié (GEOM) et la photocatalyse sur une calcite modifiée avec 15% de titane en masse (CAL15). Une étude de toxicité visant à déterminer les concentrations létales (CL50) en 24h et 48h du rouge Congo sur l'Artémia.

L'étude de l'adsorption de RC sur des adsorbants naturels a permis d'optimiser les paramètres suivants : masse des adsorbants  $m(\text{CAL}) = 70 \text{ mg}$ ,  $m(\text{GEOM}) = 50 \text{ mg}$ , vitesse d'agitation (CAL) = 250 tours/min et celle de (GEOM) = 200 tour/min, pH = 3 (CAL) et 4 (GEOM), temps d'équilibre de 150min (CAL) et 210min (GEOM).

L'étude a montré qu'une augmentation de la concentration du RC dans la suspension entraîne une augmentation de son adsorption pour les deux matériaux étudiés.

Les conditions optimales de la dégradation photocatalytique du RC sont : pH = 9 ; concentration initiale  $C_0 = 2 \text{ mg/L}$  ;  $m(\text{CAL15}) = 0,3 \text{ g}$  ; puissance de la lampe (UV)  $P = 100 \text{ w}$  avec des taux d'élimination de l'ordre de 80% après 5h d'irradiation. Les tests de toxicité de RC avant et après le traitement photocatalytique sur l'espèce aquatique « Artémia Salina » ont donné des taux de mortalité aux concentrations létales  $\text{CL}_{50} (24\text{h}) = 43 \text{ mg/L}$  et  $\text{CL}_{50} (48\text{h}) = 7 \text{ mg/L}$ .

**Mots-clés :** Adsorption, Calcite, géomatériaux, Dégradation, photocatalyse, Catalyseur, Rouge Congo, Artémia salina.



**Abstract:**

This study aims to determine the efficiency of adsorption and / or photocatalysis in the treatment of water contaminated with Congo red RC. Both processes are adsorption on natural calcite (CAL) or a modified geomaterial (GEOM) and photocatalysis on a modified calcite with 15% titanium mass (CAL15). A toxicity study to determine lethal concentration (DC50) in 24h and 48h of Congo red on Artemia.

The study of the adsorption of RC on natural adsorbents made it possible to optimize the following parameters: mass of the adsorbents  $m$  (CAL) = 70 mg,  $m$  (GEOM) = 50mg, stirring speed (CAL) = 250 revolutions / min and that of (GEOM) = 200 rpm, pH = 3 (CAL) and 4 ((GEOM), equilibrium time of 150min (CAL) and 210min (GEOM).

The study showed that an increase in the concentration of RC in the suspension leads to an increase in its adsorption for the two materials studied.

The optimal conditions for photocatalytic degradation of CR are: pH = 9; Initial concentration  $C_0 = 2\text{mg} / \text{L}$ ;  $m$  (CAL15) = 0.3g; power of the lamp (UV)  $P = 100\text{w}$  with removal rates of the order of 80% after 5 hours of irradiation. RC toxicity tests before and after photocatalytic treatment on the aquatic species "Artemia Salina" gave mortality rates at lethal LC50 (24h) = 43mg / L and LC50 (48h) = 7 mg / L.

**Key-words:** Adsorption, Calcite, Geomaterials, Degradation, Photocatalysis, Catalyst, Congo Red, Artemia salina

# Sommaire

Liste des Figures.

Liste des Tableaux.

Liste des abréviations.

**Introduction Générale..... 1**

## **Partie Théorique :**

**I. Synthèse bibliographique..... 3**

I.1. Généralités sur la pollution aquatique ..... 3

I.1.1. Définition..... 3

I.1.2. Sources de pollution des eaux ..... 3

I.1.2.1. Origine naturelle ..... 3

I.1.2.2. Origine domestique ..... 3

I.1.2.3. Origine agricole ..... 3

I.1.2.4. Origine industrielle ..... 4

I.1.3 Principaux types de contamination de l'eau ..... 4

I.1.3.1. Pollution chimique..... 4

I.1.3.2. Pollution microbiologique ..... 5

I.1.3.3. Pollution physique ..... 5

I.1.4. Généralités sur les colorants ..... 5

I.1.4.1. Historique des colorants ..... 6

I.1.4.2. Définition des colorants ..... 6

I.1.4.3. Nature des colorants ..... 7

I.1.4.3.1. Colorants naturels ..... 7

I.1.4.3.1.1. Les colorants à mordant ..... 8

I.1.4.3.1.2. Les colorants de cuve ..... 8

I.1.4.3.2 Colorants synthétiques ..... 8

I.1.4.4. Classification des colorants ..... 8

I.1.4.4.1. Classification chimique ..... 8

I.1.4.4.1.1. Colorants azoïques ..... 9

I.1.4.4.1.2. Colorants anthraquinoniques.....	9
I.1.4.4.1.3. Colorants indigoïdes .....	9
I.1.4.4.1.4. Colorants xanthéne.....	9
I.1.4.4.1.5. Les phtalocyanines .....	9
I.1.4.4.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés .....	9
I.1.4.4.1.7 Colorants triphénylméthanés .....	9
I.1.4.4.2. Classification tinctoriale .....	10
I.1.4.4.2.1. Colorants solubles dans l'eau .....	10
a. Colorants acides ou anioniques .....	10
b. Colorants basiques ou cationiques .....	10
c. Colorants à complexe métallique .....	10
d. Colorants réactifs .....	11
I.1.4.4.2.2. Colorants insolubles dans l'eau .....	11
I.1.4.5. Utilisation des colorants .....	11
I.1.4.6. Colorants et leurs impacts environnementaux .....	11
I.1.4.7. Toxicité sur la santé humaine .....	12
I.1.4.8. Toxicité sur les milieux aquatiques .....	12
I.1.4.9. Toxicité sur les poissons .....	13
I.1.5. Aperçu sur le Rouge Congo .....	13
I.1.5.1. Historique .....	13
I.1.5.2. Définition .....	14
I.1.5.3. Utilisation .....	14
I.1.5.4. Toxicité .....	14
I.2. Procédés de dépollution des eaux .....	15
I.2.1. Procédés classique de dépollution de l'eau.....	15
I.2.1.1. Les procédés physiques.....	15
I.2.1.2. Les procédés biologiques .....	16

I.2.1.3. Procédés chimiques .....	16
I.2.2. Photocatalyse hétérogène .....	16
I.2.2.1. Définition .....	16
I.2.2.2. Photocatalyseur TiO <sub>2</sub> .....	17
I.2.2.3. Aspect cinétique .....	18
I.2.2.4. Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique .....	20
I.2.2.4.1. Température .....	20
I.2.2.4.2. Concentration en catalyseur .....	20
I.2.2.4.3. Concentration initiale en polluant .....	20
I.2.2.4.4. Flux lumineux .....	21
I.2.2.4.5. pH de la solution .....	21
I.2.2.5. Applications de la photocatalyse.....	22
I.2.3. Photolyse directe UV .....	22
I.2.4. Adsorption .....	23
I.2.4.1. Définition .....	23
I.2.4.2. Description du mécanisme d'adsorption .....	24
I.2.4.3. Causes et types d'adsorption .....	24
I.2.4.4. Isothermes d'adsorption.....	25
I.2.4.4.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	25
I.2.4.5. Modèles d'isothermes d'adsorption .....	25
I.2.4.5.1. Isotherme de Langmuir .....	26
I.2.4.5.2 Isotherme de Freundlich .....	26
I.2.4.6. Les paramètres influençant l'adsorption .....	27
I.3. Tests de toxicité sur larves d'artémia salina .....	27
I.3.1. Définition .....	27
I.3.2. Artémia Salina .....	28

## Matériels et Méthode :

II.1 Etude de l'adsorption du RC sur deux matériaux adsorbants .....	30
II.1.1. Les adsorbants utilisés .....	30
II.1.2. Les produits chimiques utilisés .....	31
II.1.3. Préparation des solutions de RC .....	31
II.1.4. Cinétiques d'adsorption .....	32
II.1.4.1. Effet du pH sur l'adsorption du RC .....	33
II.1.4.2. Influence des concentrations de RC sur l'adsorption .....	33
II.1.4.3. Influence de l'agitation .....	34
II.1.4.4. Influence de la masse de l'adsorbant (CAL ou GEOM) .....	34
II.1.4.5. Isothermes d'adsorption .....	34
II.1.5. Technique analytique .....	34
II.1.5.1. Spectrophotométrie d'absorption UV/Visible .....	34
II.2 Etude de la dégradation photocatalytique du RC .....	35
II.2.1. Méthodologie expérimentale .....	35
II.2.1.1. Catalyseur utilisé .....	35
II.2.1.2. Etude de dégradation photocatalytique de RC .....	35
II.2.1.3. Dispositif catalytique utilisé .....	35
II.2.1.4. Le test de dégradation de Rouge Congo par photolyse .....	36
a) Dégradation du RC par photolyse .....	36
b) Activité des matériaux catalyseur.....	37
II.2.2. Dégradation de RC par photocatalyse .....	37
II.2.2.1. Détermination du temps d'équilibre (cinétiques de dégradation de RC) .....	37
II.2.2.2. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique du RC .....	38
II.2.2.2.1. Influence de la masse de catalyseur .....	38
II.2.2.2.2. Influence de la concentration initiale de RC .....	38
II.2.2.2.3. Influence du pH de la solution .....	38



II.2.3. Application sur rejet réel issu d'un bassin d'élevage .....	38
II.2.3.1. Etude de traitement des eaux contaminés par le RC « eau de mer (EM) de eau de rejet piscicole (EP) » .....	39
II.2.3.2. Rejet réel (rejet piscicole) RP .....	39
II.2.4. Prélèvement et analyse de l'eau de mer (EM) .....	39
II.2.4.1. Traitement photocatalytique sur rejet réel et eau de mer .....	40
II.2.5. Influence de la lumière sur la dégradation de RC .....	40
II.2.5.1 Influence de la puissance de lampe UV .....	40
II.2.5.2 Photocatalyse solaire .....	40
II.3. Tests de toxicité sur l'artémia .....	41
II.3.1. Ecotoxicologie .....	41
II.3.2. Source de l'artémia utilisée .....	41
II.3.3. Définition de l'artémia .....	42
II.3.4. Utilisation de l'Artémia dans les tests de toxicité .....	42
II.3.5. Préparation et élevage de l'Artémia pour le test .....	42
II.3.6. Réalisation des tests .....	43
II.3.7. Lectures des résultats .....	44
<b>Résultats et discussions :</b>	
III.1. Elimination du RC par l'adsorption sur CAL et GEOM .....	46
III.1.1 Cinétiques de l'adsorption du Rouge Congo RC .....	46
III.1.1.1. Effet du temps de contact .....	46
III.1.1.2. Effet du pH de la solution .....	47
III.1.1.3 Effet de la concentration .....	48
III.1.1.4. Effet de la vitesse d'agitation .....	49
III.1.1.5. Effet de masse d'adsorbant .....	50
III.1.1.6. Effet de la température sur l'adsorption .....	51
III.2. Elimination du RC par photocatalyse .....	53

III.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	53
III.2.2. Activité photocatalytique des différents matériaux étudiés .....	54
III.2.3. Etude de la dégradation photocatalytique de RC par CAL15 .....	57
III.2.3.1. Influence de la masse du catalyseur CAL15 sur la dégradation du RC.....	57
III.2.3.2. Influence de la concentration du polluant .....	58
III.2.3.3. Influence du pH de la suspension .....	59
III.2.3.4. Influence de la lumière .....	60
III.3. Application sur un l'eau de mer .....	63
III.4. Test de Toxicité du RC et ses sous produits de dégradation sur <i>Artémia Salina</i> .....	64
III.4.1. Etude de la toxicité du RC et de ses sous produits de dégradation par l'emploi del' <i>Artémia Salina</i> .....	64
III.4.2 Etude de la toxicité du RC avant traitement.....	64
III.4.3. Evaluation de la toxicité des sous produits générés lors du processus photocatalytique .....	66
<b>Conclusion.....</b>	<b>68</b>

Références bibliographiques

Annexe I

Annexe II

## Liste des Figure

<b>Figure I.1.</b> Structure de Rouge Congo .....	<b>10</b>
<b>Figure I.2 :</b> Schéma explicatif du phénomène de photocatalyse .....	<b>19</b>
<b>Figure I.3:</b> Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique .....	<b>21</b>
<b>Figure I.4:</b> Application de la photocatalyse par TiO <sub>2</sub> .....	<b>22</b>
<b>Figure I.5:</b> Schéma de la structure du cyste d'Anémia .....	<b>29</b>
<b>Figure II.1 :</b> Photos numériques montrant les deux adsorbants utilisés .....	<b>31</b>
<b>Figure II.2 :</b> Photographies numériques montrant (a) le polluant utilisé RC dans l'eau de mer (b) poudre du rouge Congo brut .....	<b>32</b>
<b>Figure II.3 :</b> Schéma du dispositif catalytique utilisé .....	<b>36</b>
<b>Figure II.4:</b> Photo numérique montrant les cistes de l'Artémia .....	<b>41</b>
<b>Figure II.5 :</b> Photo numérique montrant (a) le dispositif de l'Artémia, (b) Schéma explicatif du cycle de reproduction .....	<b>43</b>
<b>Figure II.6:</b> Photographies numériques montrant les boîtes de pétri et la loupe utilisée .....	<b>45</b>
<b>Figure III.1 :</b> Cinétiques d'adsorption du RG sur CAL et GEOM ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m_{\text{ADS}} = 50 \text{ mg}$ ; $T = 25 \text{ °C}$ et $\text{pH} = 6 \pm 0,3$ ) .....	<b>46</b>
<b>Figure III.2 :</b> Histogrammes montrant des pourcentages d'élimination du RC par les matériaux utilisés (a) Après 5min d'adsorption (b) Après 420min d'adsorption .....	<b>47</b>
<b>Figure III.3:</b> Effet de pH sur l'évolution de la quantité éliminée de RC ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m_{\text{ADS}} = 50 \text{ mg}$ à $T = 25\text{°C}$ ) .....	<b>48</b>
<b>Figure III. 4 :</b> Effet de la concentration initiale sur l'évolution du rendement d'élimination du rouge Congo RC ( $m_{\text{ADS}} = 50\text{mg}$ à $T = 25\text{°C}$ et à $\text{pH} = 6\pm 0,3$ ).....	<b>49</b>
<b>Figure III.5 :</b> Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption du (RC) ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m_{\text{ADS}} = 50\text{mg}$ ; $T = 25\text{°C}$ ; $\text{pH} = 6\pm 0,3$ ) .....	<b>50</b>
<b>Figure.III. 6:</b> Adsorption du RC par différentes de masses sur CAL brut et GEOM ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $\text{pH} = 5 \pm 0,6$ ; $T = 25 \text{ °C}$ ) .....	<b>51</b>

<b>Figure.III. 7:</b> Effet de la température sur l'évolution du rendement d'élimination du RC par les matériaux utilisés ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m_{\text{ADS}} = 50 \text{ mg}$ ; $\text{pH} = 6,45$ ).....	<b>52</b>
<b>Figure III.8:</b> Courbe d'étalonnage du polluant RC .....	<b>53</b>
<b>Figure III.9:</b> (a) Dégradation du RC par photolyse (b) Cinétiques de dégradation de la RC en présence des différents photocatalyseurs (CAL5, CAL10, CAL15, CAL20), ( $C_0 = 20\text{mg/L}$ ; $m_0 = 0,1\text{g}$ ; $\text{pH} = 6 \pm 0,5$ ; $T = 25\pm 1^\circ\text{C}$ ) .....	<b>55</b>
<b>Figure III.10 :</b> Histogrammes montrant les rendements obtenus par les différents matériaux utilisés .....	<b>56</b>
<b>Figure III.11:</b> Influence de la masse du catalyseur CAL15 sur la dégradation photocatalytique du RC ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $\text{pH} = 6 \pm 0,4$ ; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	<b>57</b>
<b>Figure III.12:</b> Effet de la concentration initiale de RC ( $m_0 = 0,1\text{g}$ ; $\text{pH} = 6 \pm 0,4$ ; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) .....	<b>58</b>
<b>Figure III.13 :</b> Effet du pH sur l'évolution de concentration éliminée de RC ( $C_0 = 2\text{mg/L}$ ; $m_0 = 0,1\text{g}$ ; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	<b>59</b>
<b>Figure III.14:</b> Influence de l'intensité de lumière sur la dégradation de RC ( $C_0 = 2\text{mg/L}$ ; $m_0 = 0,1\text{g}$ ; $\text{pH} = 9 \pm 0,04$ ; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).....	<b>60</b>
<b>Figure III.15 :</b> Photo numérique montrant le dispositif photocatalytique à l'air libre .....	<b>61</b>
<b>Figure III.16:</b> Photo numérique montrant les bassins d'élevage (source du rejet traité, CNRDPA) .....	<b>61</b>
<b>Figure III.17:</b> Histogramme des rendements obtenus pour chaque concentration .....	<b>62</b>
<b>Figure III.18:</b> Histogramme de l'influence de la salinité de l'eau de mer sur l'élimination photocatalytique du RC .....	<b>63</b>
<b>Figure III.19:</b> Evaluation de la toxicité du RC sur Artémia Salina après 24 et 48h .....	<b>65</b>
<b>Figure III.20:</b> Histogramme des taux de mortalité obtenus après 5h d'irradiation de (24w) .....	<b>66</b>
<b>Figure III.21:</b> Histogramme des taux de mortalité obtenus après 5h d'irradiation Solaire ...	<b>67</b>

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante .....	<b>7</b>
<b>Tableau I.2:</b> Energie de la bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs .....	<b>17</b>
<b>Tableau I.3:</b> Caractéristiques du dioxyde de titane .....	<b>18</b>
<b>Tableau I.4:</b> Caractéristiques des phases anatase et rutile .....	<b>18</b>
<b>Tableau II.1 :</b> Caractéristique physicochimique du RC .....	<b>31</b>
<b>Tableau II.2 :</b> Paramètres physicochimiques d'eau de rejet piscicole .....	<b>39</b>
<b>Tableau III.1 :</b> Résultats des caractéristiques de l'échantillon prélevé l'eau de rejet aquacole (ER) avant et après traitement photocatalytique .....	<b>62</b>
<b>Tableau III.2 :</b> Résultats des caractéristiques de l'échantillon prélevé de l'eau de mer (EM) avant et après traitement photocatalytique .....	<b>63</b>

## La liste des abréviations

**CAL:** Calcite naturelle

**CAL15 :** Calcite naturelle avec une quantité de  $\text{TiO}_2$  (15% de  $\text{TiO}_2$  en masse)

**C:** Concentration

**Ce:** Concentration éliminée

**CL:** Concentration létal

**CNRDPA:** Centre National de Recherche et de Développement de la Pêche et l'Aquaculture

**Cr:** Concentration résiduelle

**DBO:** Demande Biologique en Oxygène

**DCO:** Demande Chimique en Oxygène

**Eq:** Equation

**ER :** Eau d'un rejet aquacole

**EM :** Eau de mer

**GEOM:** geocomposite

**IC:** Indice de Couleur

**L:**Litre

**K :** Constante de vitesse

**M:** Masse

**MES:** Masse en suspension

**min:** minute

**PZC:** Point de Zéro Charge

**PCN :** Point de charge nulle

**POA:** Procédé d'Oxydation Avancé

**pH :** Potentiel d'Hydrogène

**RC:** Rouge Congo

**T**: Température

**TiO<sub>2</sub>**: Dioxyde de titane

**t**: Temps

**V**: Volume

**V<sub>agt</sub>** : Vitesse d'agitation

**λ<sub>max</sub>** : Longueur d'onde maximale

## **I. Synthèse bibliographique**

### **I.1. Généralités sur la pollution aquatique**

#### **I.1.1. Définition**

La pollution des eaux est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. La pollution des eaux correspond à tout fait susceptible de provoquer ou d'accroître la dégradation des eaux en modifiant leurs caractéristiques physiques, chimiques, biologiques ou bactériologiques, qu'ils s'agissent des eaux superficielles, souterraines ou des eaux de mers [3].

#### **I.1.2. Sources de pollution des eaux**

La pollution des eaux provienne de quatre origines :

##### **I.1.2.1. Origine naturelle**

La pollution naturelle, liée aux surfaces non urbanisées et habitées, est essentiellement due aux phénomènes d'érosion et au cycle naturel de la végétation. Les polluants issus des surfaces non urbanisées sont surtout des particules minérales, de la matière organique et des composés physico-chimiques.

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de la pollution comme les marécages qui favorisent la prolifération des vecteurs de maladies telle que les moustiques [4].

##### **I.1.2.2. Origine domestique**

Les eaux usées domestiques se présentent comme un mélange complexe de matières non dissoutes dans une solution aqueuse de matières organiques et minérales.

Les principaux composés organiques sont les graisses, les savons, les protides et les glucides ainsi que leurs produits de décomposition.

Ces composés proviennent en grande partie des excréments humains qui sont en nature et en quantité relativement constante avec une tendance vers un enrichissement en matières azotées et en graisse pour les niveaux de vie les plus élevés des populations concernées [5].

##### **I.1.2.3. Origine agricole**

Les engrais chimiques à des fortes doses peuvent agir sur le milieu récepteur soit par une pollution directe à travers la nocivité des produits (herbicides, pesticides, insecticides),



soit indirectement par l'apport des sels nutritifs qui favorisent la prolifération des algues qui abaissent le taux d'oxygène et gênent la vie aquatique lors de l'eutrophisation [6].

#### **I.1.2.4. Origine industrielle**

Ces eaux proviennent essentiellement des différentes industries existantes. Le degré et la nature de la pollution générée par ces rejets varient suivant la spécificité de chaque activité industrielle. En effet, l'eau provenant d'une industrie agroalimentaire véhicule essentiellement des déchets organiques [6].

### **I.1.3 Principaux types de contamination de l'eau**

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme [7].

#### **I.1.3.1. Pollution chimique**

Cette pollution est due à des substances acides, radioactives, à des sels indésirables (nitrates) ou à des substances toxiques (pesticides, métaux,...).

Cette forme de pollution issue de substances chimiques telles que les insecticides ou les désherbants provoque la dégradation de la qualité des eaux de surface (cours d'eau, lacs...) et celle des eaux souterraines [8].

- Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés (e.g. le DDT, 1, 1, 1-trichloro-2,2-bis (4-chlorophényl) éthane) qui s'accumulent dans les tissus graisseux [9].
- Les métaux lourds, métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup> (plomb, mercure, cadmium...) ne sont pas dégradables par voies chimique et biologique et sont donc absorbés par les plantes ou les animaux. Ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire [10].
- Les différents colorants utilisés dans les industries textiles causent plusieurs problèmes environnementaux en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

### **I.1.3.2. Pollution microbiologique**

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries (comme *Salmonella*), les virus (hépatite A) et les protozoaires (*Toxoplasma*, *Cryptosporidium*) [11]. La pollution microbiologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau [12].

### **I.1.3.3. Pollution physique**

Elle réduit la transparence de l'eau en présence de matières en suspension ou encore la modification de la température qui caractérise la pollution thermique. Il est donc important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision.

Cette pollution modifie les caractéristiques de nature physique en termes de température, turbidité, conductivité et matières en suspension. En effet, la nature et la concentration des matières en suspension jouent un rôle prépondérant dans la coloration des eaux [13].

## **I.1.4. Généralités sur les colorants**

Les colorants sont en général des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques. Ce sont donc des composés organiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions.

Ces composés sont utilisés pour colorer le textile, les encres, les peintures, les vernies, les produits alimentaires, ...,etc [14].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm) [9].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [15].

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ .

Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants [14].

L'utilisation des teintures naturelles est très ancienne. De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour teindre ses vêtements, dans sa nourriture mais aussi pour la décoration de son habitation.

Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin, extrait de la cochenille [16].

Ceci a contribué au développement du commerce entre les différents peuples de l'époque. Mais ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin [17], en essayant de synthétiser la quinine artificielle, afin de soigner la malaria et en utilisant l'allyltoluidine, a réussi à produire l'aniline : un colorant basique. Ce fut la découverte de la première matière colorante synthétique.

#### **I.1.4.1. Historique des colorants**

L'histoire nous rapporte que les colorants existent depuis l'ère des pharaons et même bien avant. Ils étaient utilisés principalement pour les peintures murales ainsi que dans divers objets de la vie quotidienne.

Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle : ceux à base de plantes telles que l'alizarine et l'indigo ont toujours servis pour le textile mais aussi l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre connus sur les dalles, les toiles et les ustensiles de cuisine.

L'industrie des colorants synthétiques a vu le jour en 1856, quand le chimiste W. H Perkin a découvert accidentellement le « mauve » (aniline) en essayant de synthétiser la quinine artificielle pour soigner la malaria, d'où le lancement d'une production après avoir breveté son invention.

Depuis ce jour, l'apparition de nouveaux colorants n'a cessé d'augmenter surtout après la découverte de la molécule du benzène en 1865 par Kekulé [18].

On dénombre environ 8000 colorants chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40000 dénominations commerciales [19]. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre [20].

#### **I.1.4.2. Définition des colorants**

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. C'est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille).

A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [21].

Tous les composés aromatiques qui absorbent l'énergie électromagnétique et qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés.

Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués). Ils comprennent deux composantes principales:

- Les chromophores, responsables de la production de la couleur
- Les auxochromes sont des groupements ionisables de types  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  et  $-SO_3H$  qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau et de créer une liaison entre le colorant et le substrat [22].

**Tableau I.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [20].

Groupe chromophores	Groupe auxochromes
Azo ( $N=N-$ )	Amino ( $-NH_2$ )
Nitroso ( $-NO$ ou $-N-ON$ )	Méthylamino ( $NHCH_3$ )
Carbonyl ( $=C=O$ )	Diméthylamino ( $-N(CH_3)$ )
Vinyl ( $-C=C-$ )	Hydroxyl ( $-HR$ )
Nitro ( $-NO_2$ ou $NO-OH$ )	Alkoxy ( $-OR$ )
Sulfure ( $>C=S$ )	Groupes donneurs d'électrons

### I.1.4.3. Nature des colorants

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques et en général organiques. Ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions.

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme étant un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs, qui facilitent son utilisation. Il existe deux types de colorants [23]:

#### I.1.4.3.1. Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques.

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques.

Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau [23].

#### **I.1.4.3.1.1. Les colorants à mordant**

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 [24].

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes [25].

#### **I.1.4.3.1.2. Les Colorants de cuve**

Ce sont des colorants insolubles qui doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline.

La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Cette classe de colorants est réputée pour sa bonne résistance aux agents de dégradation [26].

#### **I.1.4.3.2 Colorants synthétiques**

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille.

A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers [23].

#### **I.1.4.4. Classification des colorants :**

##### **I.1.4.4.1. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.1) [22].

**I.1.4.4.1.1. Colorants azoïques**

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo [27].

**I.1.4.4.1.2. Colorants anthraquinoniques**

Leurs formules générales dérivées de l'antracène montrent que le chromophore est un noyau quelconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [27].

**I.1.4.4.1.3. Colorants indigoïdes**

Appellation tirée de l'Indigo dont ils dérivent. Les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [27].

**I.1.4.4.1.4. Colorants xanthéne**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont peu utilisés en tant que teinture [20].

**I.1.4.4.1.5. Les phtalocyanines**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt...etc.) [28].

**I.1.4.4.1.6. Colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [28].

**I.1.4.4.1.7 Colorants triphénylméthanés**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

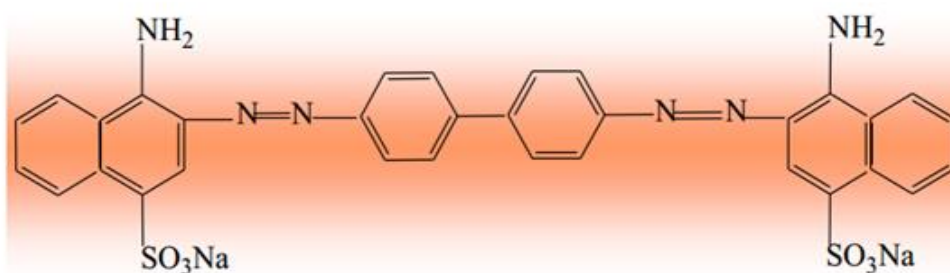
Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [28].

#### I.1.4.4.2. Classification tinctoriale

##### I.1.4.4.2.1. Colorants solubles dans l'eau

###### a. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates (Figure II.1). Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [29, 30] comme par exemple, le rouge Congo.



**Figure I.1.** Squelette de Rouge Congo.

###### b. Colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane.

Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [31, 30].

###### c. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartiennent à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ce sont des composés organiques qui présentent des groupes

suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants [23].

#### **d. Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre.

Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [32,33].

#### **I.1.4.4.2. Colorants insolubles dans l'eau**

Ils sont désignés par le terme de colorants plasto-solubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau comme les colorants de cuve, colorants au soufre et colorants d'oxydation [34,35].

#### **I.1.4.5. Utilisation des colorants**

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration.

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%.
- Papiers : 10%.
- Matières plastiques et élastomères : 10%.
- Cuirs et fourrures : 3%.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie [23].

#### **I.1.4.6. Colorants et leurs impacts environnementaux**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes. Ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [36].

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau [20]. Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1$  mg/L) [37].



#### **I.1.4.7. Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [38].

En effet, des chercheurs [39], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [38].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs et des infections urinaires [39].

D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [40].

#### **I.1.4.8. Toxicité sur les milieux aquatiques :**

Un certain nombre de colorants présentent un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [41].

La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/L, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [42].

Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que l'augmentation de la DBO<sub>5</sub> et la DCO et qui diminuent la capacité de ré-aération des cours d'eau et retardent l'activité de photosynthèse [43].

Les colorants azoïques comme le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/L [44].

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes.

En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (3,18).

Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [45].

#### **I.1.4.9. Toxicité sur les poissons**

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme.

Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de dose létale  $DL_{50}$  supérieures à 1 mg/L, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable.

Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane [46].

Le colorant "noir de luxanthol G" utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/L, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/L [42].

Par contre, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à 100 mg/L [47].

### **I.1.5. Aperçu sur le Rouge Congo**

#### **I.1.5.1. Historique**

Le rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER. Il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleussait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles.

La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire.

Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge, mais il se trouve que durant cette époque, il correspondait à la première exploration de cette région africaine par STANLEY et son inventeur se conforma à l'usage courant de cette époque de nommer une nouvelle substance en faisant référence à un événement important [48].

### **I.1.5.2.Définition**

Le rouge Congo est une molécule colorante (diazotique).

Ce colorant fait partie de la catégorie des polyazoïques car il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués [49].

Il est connu par leur forte solubilité dans l'eau et il est simple et rapide à analyser par spectrophotométrie dans le visible.

Le numéro du Color Index du rouge Congo est le 22 120. C'est un colorant acide a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques.

Sa formule brute est :  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$  ; il est soluble dans l'eau à raison de 25 g/litre [50].

Comme indicateur de l'acidité d'un milieu, sous sa forme basique, le Rouge Congo est rouge.

Quand le pH est compris entre 3,0 et 5,2; il devient rose. En présence d'une acidité inférieure à 3, l'indicateur devient bleu.

### **I.1.5.3.Utilisation**

Il a été utilisé pour la coloration des textiles, papier, plastique, en impression, ..., etc.

En mycologie, c'est un colorant universel convenant spécialement pour les parois. Il colore particulièrement bien les parois des cellules de champignons ; c'est pour cela qu'il est un des colorants les plus utilisés en mycologie générale [50].

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du crément des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides.... etc. Néanmoins, il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile [51].

### **I.1.5.4. Toxicité**

Le traitement des eaux contaminées par le rouge Congo n'est pas simple, car le colorant est présent sous forme de sel de sodium ce qui lui donne une grande solubilité dans l'eau. En outre, la grande stabilité de sa structure le rend difficilement biodégradable et photodégradable.

La fonction azoïque présente dans la structure du colorant est la base de sa toxicité ; elle

libère par réduction des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme [52].

Il faut savoir qu'à l'état pur, le rouge Congo :

- Est toxique par contact avec la peau
- Provoque des brûlures
- Est toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur
- le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain.
- Après contact avec la peau, il faut laver immédiatement et abondamment avec une solution à 1 % de bicarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>) [27].

## **I.2. Procédés de dépollution des eaux**

Il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux. Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples.

Le processus comporte une chaîne de traitement qui doit être évolutive, puisque les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences des normes de rejets peuvent être modifiées [1].

### **I.2.1. Procédés classiques de dépollution de l'eau**

Pour résoudre le problème de pollution de l'eau et atteindre les normes soulignées par la réglementation, il est important de mettre en place des techniques et des procédés de traitement prometteurs et variés et qui sont généralement classés en trois types: physiques, chimiques et biologiques [54].

#### **I.2.1.1. Les procédés physiques**

- Décantation
- Tamisage et micro tamisage
- Les technologies membranaires Il existe différentes techniques de filtration :
  - La microfiltration (MF)
  - L'ultrafiltration (UF)
  - La nano filtration (NF)
- L'osmose inverse (OI)

- L'adsorption

### **I.2.1.2. Les procédés biologiques**

Les procédés biologiques sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants [53].

Par exemple (Bassins biologiques à boues activées, Biofiltres, Biodisques, Etangs, Lagunes ...).

### **I.2.1.3. Procédés chimiques**

Les traitements chimiques peuvent être classés selon 2 groupes :

- Les méthodes de récupération (La clarification, La précipitation)
- Les méthodes d'oxydation. (La chloration, L'ozonation)

## **I.2.2. Photocatalyse hétérogène**

### **I.2.2.1. Définition :**

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [55].

Plusieurs semi-conducteurs sont testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$  [55]. Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique.  $\text{TiO}_2$ , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité.

Le Tableau I.2 présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

**Tableau I.2:** Energie de la bande interdite  $h\nu$ , et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [56]

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO <sub>2</sub>	3,9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3,4	365
TiO <sub>2</sub>	3,2	390
WO <sub>3</sub>	2,8,	443
ZnO	3,2,	390
ZnS	3,7	336

### 1.2.2.2. Photocatalyseur TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane est le matériau le plus fréquemment utilisé dans les applications photocatalytiques en raison de son faible coût, sa stabilité, sa non toxicité et de son inertie chimique et biologique [57].

TiO<sub>2</sub> est un matériau important dans un large éventail d'applications commerciales.

Il est utilisé en tant que pigment dans certaines formulations telles que les peintures [58], les dentifrices et les crèmes solaires [59,60] en raison de sa couleur blanche.

**Tableau I.3:** Caractéristiques du dioxyde de titane [61].

Propriétés générales	Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV)		
	Apparence	Poudre blanche, très lumineuse		
	Odeur	Inodore		
Propriétés Physico-chimiques	Formule brute	TiO <sub>2</sub>		
	Masse molaire	79,86 g/mol		
	Surface spécifique	16,7 m <sup>2</sup> /g		
	Diamètre des particules	15 nm		
	Solubilité	Insoluble dans l'eau		
	Stabilité	Très stable		
	Combustible	Non combustible		
	Inflammabilité	Inflammable		
Cristallographie	Phase cristallin	Rutile	Anatase	Brookite
	Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
	Densité	4,27	3,89	4,12

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> existe sous trois formes cristallines : anatase (quadratique), rutile (quadratique) et brookite (orthorhombique).

Deux de ces formes ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [55]. Ci-dessous, nous montrons les caractéristiques des phases cristallographiques de l'anatase et du rutile

**Tableau I.4:** Caractéristiques des phases anatase et rutile [62].

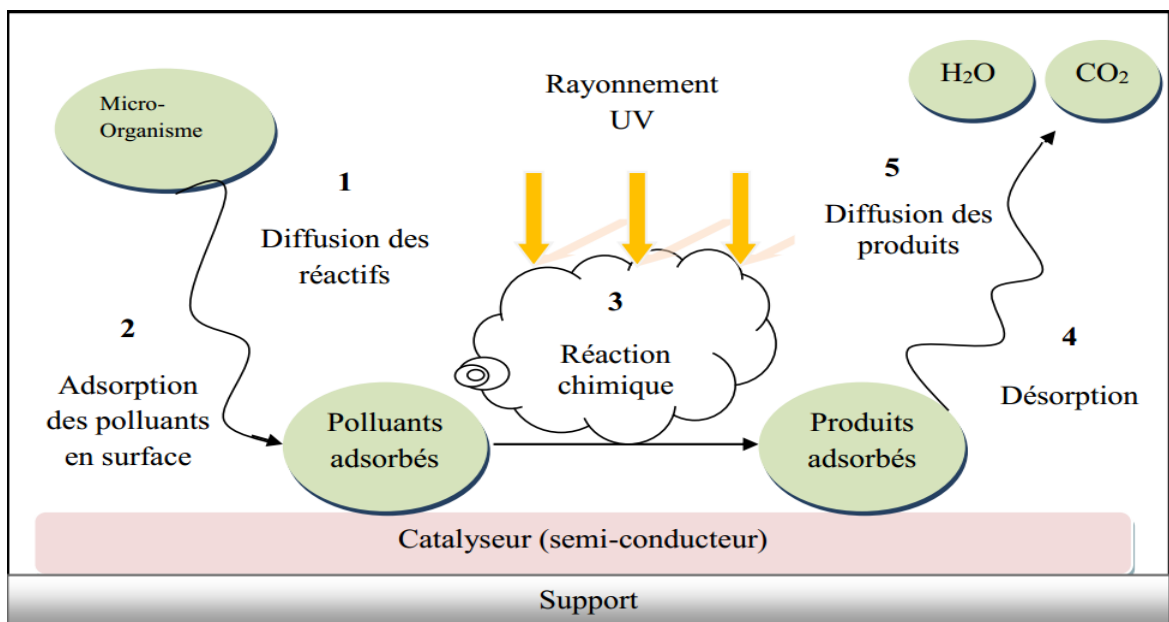
Caractéristique	Anatase	Rutile
Stabilité thermodynamique	Métastable	Stable
Energie de surface	Faible	Supérieure de 15%
Température d'élaboration	Basse	Haute
Surface spécifique	Grande	Faible
Porteurs de charge	mobiles	Moins mobiles
Energie de la bande interdite	Eg = 3,2 eV	Eg = 3,0 eV
Photoconductivité	Elevée	Faible
Activité photocatalytique	Actif	Moins actif

### I.2.2.3. Aspect cinétique :

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus: l'un chimique et l'autre physique.

Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer ainsi:

- Adsorption sur le catalyseur.
- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées)
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique).
- Désorption du produit de la réaction.
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène) [63].



**Figure I.2** : Schéma explicatif du phénomène de photocatalyse [64].

L'absorption d'un photon par un semi-conducteur (par exemple le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>), après irradiation avec une source lumineuse dont l'énergie des photons est supérieure ou égale

à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction du semi-conducteur, induit le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction (noté e<sup>-</sup>CB), laissant un trou dans la bande de valence (noté h<sup>+</sup>VB)





#### **I.2.2.4. Paramètres influençant la réaction photocatalytique**

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend de plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux des photocatalyseurs.

Les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytiques sont décrits brièvement comme suit [67] :

##### **I.2.2.4.1. Température**

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique.

La majorité des photo-réactions sont non sensibles aux petites variations de température. 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 [68], par conséquent, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C [69].

##### **I.2.2.4.2. Concentration en catalyseur**

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photo-réacteur.

La vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photo-réacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO<sub>2</sub>]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO<sub>2</sub>. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction [68].

##### **I.2.2.4.3. Concentration initiale en polluant**

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec

l'augmentation de la concentration initiale du polluant.

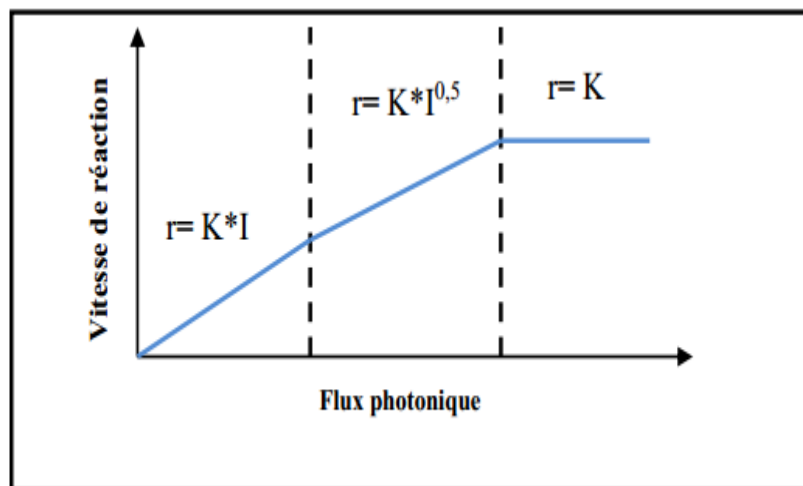
Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbée à la surface, qui diminue, à la fois, le rendement de la dégradation et la pénétration des photons à la surface [65].

#### I.2.2.4.4. Flux lumineux

Il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de matière à la surface du catalyseur.

La Figure I.3 montre que la vitesse de réaction ( $r$ ) varie en fonction de l'intensité de la lumière ( $I$ ) d'excitation.

En effet, à faibles valeurs de  $I$ , la loi est linéaire, alors qu'à moyennes valeurs,  $r$  est fonction de  $I^{0.5}$ . Par contre à des intensités importantes, la vitesse de réaction est indépendante de  $I$  [70].



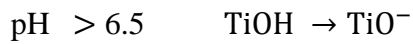
**Figure I.3:** Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [65].

#### I.2.2.4.5. pH de la solution

Le pH de la suspension aqueuse affecte énormément la charge du  $TiO_2$  ainsi que la taille agrégats [71].

Le pH, pour lequel la charge de surface est nulle s'appelle le point de zéro charge (PZC) ou point de charge nulle (PCN).

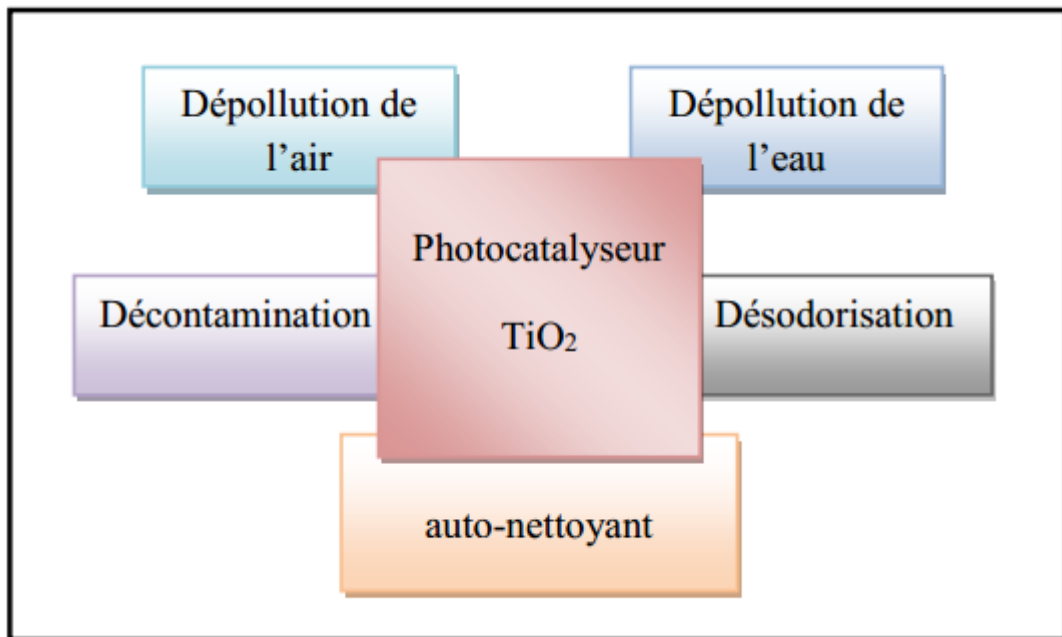
Pour l'oxyde  $TiO_2$ , ce point varie sur un large intervalle entre pH 6 et 7.5 [72]. Quant à la poudre commerciale de  $TiO_2$  (Degussa P25), la plus utilisée particulièrement en photocatalyse, elle présente un PZC d'environ 6.5. De part et d'autre de cette valeur de pH, la surface de l'oxyde est chargée comme suit [73]:



### I.2.2.5. Applications de la photocatalyse

La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent [74].



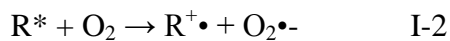
**Figure I.4:** Application de la photocatalyse par  $\text{TiO}_2$  [75]

### I.2.3. Photolyse directe UV

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader.

En effet et en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soient activées par les photons, soient directement détruites par photolyse.

Le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq. I-1) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction I-2 et I-3). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [76].



## I.2.4. Adsorption

### I.2.4.1. Définition

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide.

Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant autant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension.

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [77].

La nature de la surface absorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène.

Si « S » correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et « A » les espèces adsorbants dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante [78]:



### **I.2.4.2. Description du mécanisme d'adsorption**

L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide.

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes [80, 81]:

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide.
3. Diffusion dans le volume poreux, lente.
4. Adsorption en surface, très rapide.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

### **I.2.4.3. Causes et types d'adsorption**

#### **Physisorption**

Elle résulte des forces de Van der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface.

La physisorption est prédominante à de basses températures et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [80].

#### **Chimisorption**

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre elles les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [78].

#### **I.2.4.4. Isothermes d'adsorption**

##### **I.2.4.4.1. Classification des isothermes d'adsorption**

Gilles et al. [82]-[83] ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [1, 90].

- Isothermes de type C : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution  $K_d$  ( $L\ kg^{-1}$ ) [1]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.
- Isothermes de type L : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [84]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [1].
- Isothermes de type H : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique [85].
- Isothermes de type S : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [1].

##### **I.2.4.5. Modèles d'isothermes d'adsorption**

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée  $Q_e$  ( $mg\ g^{-1}$ ) sur un solide en fonction de la concentration  $C_e$  ( $mg/L$ ) du composé adsorbable à l'équilibre ( $Q_e = f(C_e)$ ), à une température donnée.

La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET).

La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi les quels l'isotherme de Freundlich et d'isotherme de Langmuir [81, 86].

#### **I.2.4.5.1. Isotherme de Langmuir**

A l'équilibre, on retrouve une équation [87], telle que:

$$Q_e = Q_{\max} \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (\text{Eq.1})$$

Où

$Q_e$  : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_e$  : est la concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Les paramètres  $Q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement [88].

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.1) en  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (forme I) ou en  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  (forme II) permettent de déterminer  $Q_{\max}$  et  $b$  [88].

$$\text{Log}Q = \text{Log}k_F + \frac{1}{n} * \text{Log} C_r \quad (\text{Eq.2})$$

#### **I.2.4.5.2 Isotherme de Freundlich**

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé

sur la relation, entre la quantité adsorbée  $Q_e$  et la concentration dans la solution aqueuse du soluté  $C_e$  d'après la relation suivante [1]:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.3})$$

Où  $K$  ( $L \text{ kg}^{-1}$ ) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

$K$  est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et  $n$  est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (Eq.4) en  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K$  et  $n$  [89, 91].

$$\ln Q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) C_e \quad (\text{Eq.4})$$

#### **I.2.4.6. Les paramètre influençant l'adsorption**

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [92].

### **I.3. Tests de toxicité sur larves d'artémia salina**

L'écotoxicologie a pour but d'étudier le comportement et les effets de polluants dans les écosystèmes.

Face aux nombreuses substances issues des activités technologiques qui se retrouvent quotidiennement dans l'environnement, la détection rapide d'une présence de contaminants, la détermination de leur toxicité et une prévention des atteintes nuisibles sont nécessaires pour assurer la protection des écosystèmes [93].

#### **I.3.1. Définition**

L'écotoxicologie est définie comme « le domaine d'étude qui intègre les effets écologiques des polluants chimiques sur les populations, les communautés et les écosystèmes ainsi que leur devenir (transfert, transformation, dégradation) dans l'environnement » [94].



### **I.3.2. L'application de l'Artémia Salina**

L'essai sur Artémia est un test de toxicité générale facile à mettre en œuvre et largement utilisé dans l'évaluation de la toxicité générale d'extraits naturels d'origine terrestre ou marine [95].

### **I.3.3. Répartition des Artémia Salina dans le biotope**

Les Artémia sont très répandus dans les eaux dont le taux de salinité est supérieur à la normale et sont rejetés sur les côtes par le vent et les vagues.

Ils se présentent sous forme de petits grains apparemment inactifs qui ont la capacité d'entrer en période de latence. A noter qu'il est possible d'élever des Artémia dans un milieu artificiel [95].

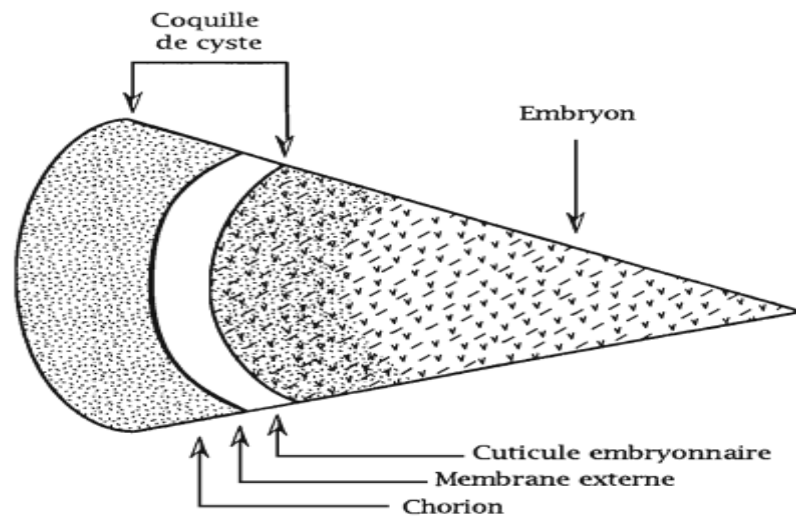
L'artémia est l'une des espèces les plus utilisées dans l'évolution de la toxicité en raison de sa facilité de culture, de sa disponibilité commerciale dans les kystes secs.

### **I.3.4. Morphologie des cystes lyophilisés**

Au niveau commercial, la présentation d'Artémia se fait sous la forme de cystes déshydratés sous vide en boîte de conserve pour faciliter leur stockage.

Les cystes sont constitués de trois structures [95].

- un chorion: sorte de coque brune résistante entourant le cyste constitué de chitine et d'hématine. Son rôle est la protection contre les rayonnements lumineux et les dysfonctionnements organiques.
- une membrane externe : une membrane perméable
- une enveloppe embryonnaire: Elle est transparente et très élastique dont le rôle est la séparation de la membrane interne et de l'embryon.



**Figure I.5:** Schéma de la structure du cyste d'*Anémia* [95].

## Conclusion générale

Le maintien de la qualité des eaux est un défi pour l'humanité face à la complexité de la vie moderne et de la diversification des sources de pollution. Parmi les solutions envisagées, plusieurs procédés ont été étudiés tels que l'adsorption et la photocatalyse en milieu hétérogène une application toxicologique sur l'Artémia Salina pour avoir CL50 de rouge Congo.

Cette étude est relative aux procédés de traitement, par adsorption et/ou photocatalyse d'eau polluée par le rouge Congo par emploi de matériaux naturels (CAL et GEOM).

Les résultats des essais d'adsorption ont montré que les taux d'adsorption sont de 77 et 83% obtenus respectivement par les matériaux CAL à  $t_{eq} = 150$  min et GEOM à  $t_{eq} = 210$  min.

L'étude des paramètres influençant l'adsorption du RC a permis d'optimiser les paramètres utilisés et d'avancer les conclusions suivantes :

Pour le support CAL : La masse (CAL) = 70 mg, temps de contact de 150 min,  $V_{agt}(CAL) = 250$  tours/min,  $pH = 3$ .

Pour le GEOM : la masse est de 50mg,  $pH = 4$ , temps de contact de 210 min,  $V_{agt}(GEOM) = 200$  tours/min .

- Les rendements d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de RC.
- Les cinétiques d'adsorption sont plus rapides pour le CAL mais les rendements sont plus élevés que ceux du GEOM.
- La dégradation par photocatalyse en présence de CAL15 dans le visible est dépendante de la masse de catalyseur, de la concentration, du pH et de la puissance lumineuse. Les résultats obtenus sont
- Des rendements d'élimination de RC de 80% sont obtenus en présence du catalyseur CAL ( $m = 0.3g$ ) à une concentration en polluant de  $C_0 = 2$  mg/L et à  $pH = 9$ .

- L'application du procédé photocatalytique sur une eau très salée (eau de mer) et sur un rejet réel a montré qu'il est très efficace et peut dégrader le RC avec des rendements de l'ordre de 98 et 96 % respectivement pour les eaux (EM) (ER).
- Les tests écotoxicologiques appliqués sur l'Artémia Salina ont permis de déterminer les doses létales du rouge Congo (RC) au bout de 24h et 48h de contamination :
  - CL50 (24h) = 42,7957 mg/L et CL50 (48h) = 7,0453 mg/L.
  - Le pourcentage de mortalité augmente avec l'augmentation de la concentration de RC.
  - Le taux de mortalité d'Artémia de 24h est plus faible que celui du 48h.
  - Le taux de mortalité obtenu pour les échantillons traités par la photocatalyse solaire et par la lampe (24w) est respectivement de 20 et 10% après 24h de tests pour les premières heures de réactions photocatalytique.
  - Le taux de mortalité pour 48h d'exposition est de 47 et 57 respectivement pour les échantillons irradiés par lampe et par les UV solaires.

En perspective et afin de préserver l'écosystème aquatique et la santé humaine, nous recommandons de poursuivre cette étude en effectuant les opérations suivantes :

- Effectuer des analyses chromatographiques couplées à la masse des échantillons de RC traités afin de déterminer la nature des sous produits de dégradation libérés lors du processus photocatalytique.
- Utiliser un procédé hybride ou un couplage (adsorption/ photocatalyse) en utilisant des matériaux naturel algériens disponibles plus efficaces dans la dépollution des eaux colorées.



## Annexe II

### Protocole d'analyse des sels nutritifs par la méthode colorimétrique

Protocole de préparation du laboratoire physico-chimique de CNRDPA

#### 1- Dosage de Nitrite

Réactif 1(R1) : solution de sulfanilamide (eau distillé, 5g de sulfanilamide, 50 mL d'acide chlorhydrique  $d = 1.18$  pour 500 mL).

Réactif 1(R1) : solution de N-Naphthylethylène-diamine (eau distillée, 0.5g dichlorohydrate de N-Naphthyléthylène-diamine.

(1mL de R1, 1mL de R2)

#### 2- Dosage de l'azote ammoniacal

Réactif 1(RE1) : solution de phénol-Nitroprussiate de sodium (eau distillée, 35g de phénol, 400 mg de Nitroprussiate de sodium 1 litre).

Réactif 2(RE2) : solution alcaline d'hypochlorite (280 g de citrate trisodique, 22 g de soude, solution de d'hypochlorite sodium correspondant à 1.4 g de chlore soit 44 mL d'une solution a 10°de chlore).

(3mL de RE1 et 3mL de RE2)

#### 3- Dosage de phosphate

Réactif 1(P1) : solution de molybdate d'ammonium (15 g, 500 mL eau distillée).

Réactif 2(P2) : acide sulfurique (140 mL d'acide sulfurique, 900 mL eau distillée de densité = 1.8)

Réactif 3(P3) : solution d'acide ascorbique (54 g d'acide ascorbique, 500mL eau distillée)

Réactif 4(P4) : solution d'oxytartrate de potassium et d'antimoine (0.3 g d'acide de potassium et d'antimoine, 250 mL eau distillée).

- Le mélange (2 mL de P1 + 5 mL de P2 + 2 mL de P3 + 1 mL de P4)



Photo numériques montrant le dosage colorimétrique de l'analyse des phosphates (bleu) et les nitrites (violet)

### Etapes de traitement de rejet

#### a- prélèvement des échantillons

Nous avons prélevé 5 bouteilles du 1L des bassins d'élevage du CNRDPA le 17 avril 2019 et nous avons mesuré les paramètres environnementaux de ces échantillons. Les caractéristiques de cette eau sont dans le Tableau suivant :

**Tableau.1.** Les caractéristiques de l'eau d'élevage.

Paramètres	Les valeurs
pH	8,80
T (°C)	20,5
La conductivité (µs/cm)	17,19
Salinité	0,7
O <sub>2</sub> dissous (mg/L)	3,90

### **b- Filtration sous vide**

La filtration de ces échantillons est effectuée sur un filtre Wattman 0.45 $\mu$ m en utilisant une pompe pour aspirer l'eau filtré et faire piégé ce dernier par un entonnoir.



Photo numérique montrant la procédure de filtration sous vide.

### **c- Mesure de MES**

- Le principe
  - La détermination de MES est faite par la filtration de 100mL de l'eau d'élevage par un filtre de 0.45 $\mu$ m, ce principe fondé sur la double pesée de filtre avant et après la filtration.
- Le mode opératoire
  - Placer le filtre sur une boîte de pétrie et laver sa surface avec l'eau distillée.
  - Installer la boîte pétrie dans une étuve à 105°C pour le séchage et l'élimination d'humidité pendant 1h.
  - Laisser refroidir dans un dessiccateur puis peser la masse de filtre ( $M_0$ )
  - Mettre le filtre au centre de dispositif de filtration et verser l'échantillon sur le filtre et appliquer le vide sans la création de pression supérieur à 2/3 bar puis filtre tout le volume mesuré.
  - Mettre le filtre après la filtration qui est charger en MES dans une boîte de pétrie puis dans l'étuve à 105°C pendant 1h.
  - Poser le filtre après le refroidissement ( $M_1$ )



- Expression des résultats

Le rapport entre la différence des masses et le volume d'eau filtré donne la concentration de MES dans l'échantillon, par l'expression suivant:

$$C(\text{MES}) = \frac{M_1 - M_0}{V} \quad \text{Eq II.1}$$

C(MES): concentration de MES en mg/L

$M_0$  : masse de filtre avant filtration (mg)

$M_1$ : masse de filtre après filtration (mg)

V: volume d'échantillons filtrés (mL)



Photos numériques montrant le dessiccateur et la balance utilisé pour la mesure des MES au laboratoire de CNRDPA.

#### **d- Dosage des sels nutritifs ( $\text{NO}_2^-$ )**

##### ➤ **Dosage des Nitrites $\text{NO}_2^-$**

- Le principe

Nous avons effectué la diazotation de la sulfanilamide par  $\text{NO}_2^-$  en présence de la N-naphtyle éthylène diamine avec une acidité de milieu réactionnel. Il se produit alors une réaction de copulation conduisant à la formulation d'un complexe coloré pourpre permettant un dosage colorimétrique [97].

La colore rose est absorbé à la longueur d'onde de 543nm.

- Le mode opératoire
- Prendre 50ml d'échantillon et ajouter 1ml du réactif R<sub>1</sub> (voire annexe) et mélanger.
- Laisser le mélange en repos de 2 à 8min.
- Ajouter 1mL de réactif R<sub>2</sub> (voire annexe) et mélanger puis attendre au moins 10min de repos (ne dépassant pas 2h)
- Mesurer l'absorbance à 543nm.

➤ **Dosage de l'azote ammoniacal NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

L'azote ammoniacal représente l'azote sous la forme de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

- Mode opératoire
- Prendre 100mL d'échantillon lui ajouter 3mL du réactif RE<sub>1</sub>.
- Boucher la bouteille avec un bouchon et laisser le en obscurité (le flacon opaque pour conserver la solution à la lumière pendant 6-8h à la température ambiante).
- Mesurer l'absorbance de colorant bleu à  $\lambda=630\text{nm}$ .

➤ **Dosage de phosphate**

- Mode opératoire
- Préparer le mélange réactif (2 mL P<sub>1</sub>, 5 mL P<sub>2</sub>, 2 mL P<sub>3</sub>, 1mL P<sub>4</sub>).
- Préparer 100 mL de filtrant, lui ajouter 10 mL des réactifs, mélanger aussitôt, attendre 5 min et mesurer l'absorbance de la coloration jaune à  $\lambda = 885 \text{ nm}$ .

## II.2.6. Etape de traitement de l'eau de mer

### a- prélèvement des échantillons

- Pour avoir l'échantillonnage le plus représentatif, nous avons fixé un point de prélèvement de 200m par apport au bord de mer (Baie de Bou-Ismaïl) par un système de pompage effectué par le groupe de la ferme marine CNRDPA.
- Nous avons prélevé Cinq litre de l'eau de mer le 15 avril 2019.

### b- filtration des échantillons

- La filtration a été réalisée toujours chez le groupe de la ferme marine CNRDPA.
- Les prélèvements se passent par un filtre de 0.22 $\mu\text{m}$  pour éliminer le maximum des matières en suspension.

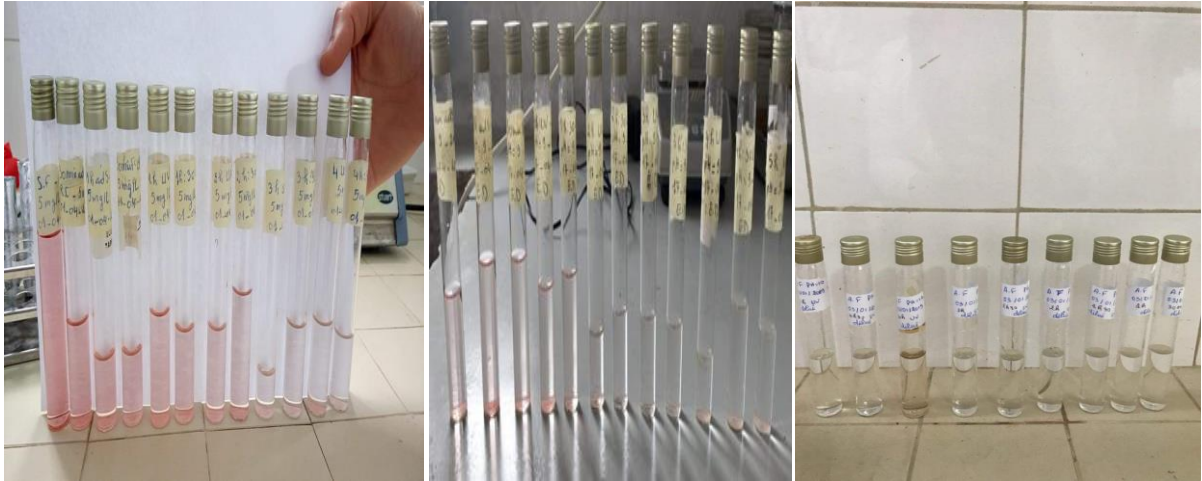
### c- dosage des sels nutritifs

Pour le dosage des phosphates, nitrites, ammonium dans l'eau de mer, nous avons réalisé le même principe et le même mode opératoire que l'eau rejet précédent.



## ANNEXE I

Photos numériques montrants le matériel et les échantillons étudiés .



Echantillons avant et après irradiation par une lampe UV-Visible (RC+CAL15)



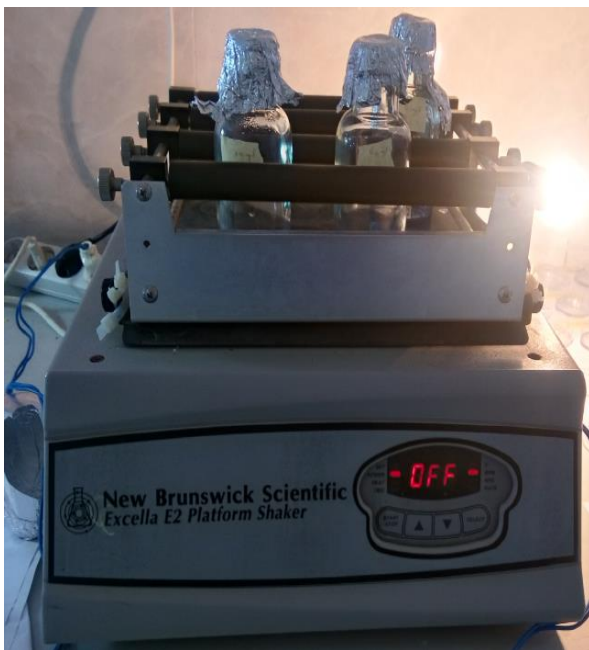
Centrifugeuse série C3



Spectrophotométrie UV-visible de  
marque JISCO série V.630



Multi-paramètre de marque WTW  
Multi 3401  
Utilisé pour la mesure de :  
La conductivité  
Salinité  
O<sub>2</sub> dissous  
Température



Secoueur de série de Excella E2 Platform  
Shaker



Tubes de centrifugeuse





pH- mètre de marque WTW série  
inonab



Agitateur de marque heat stir



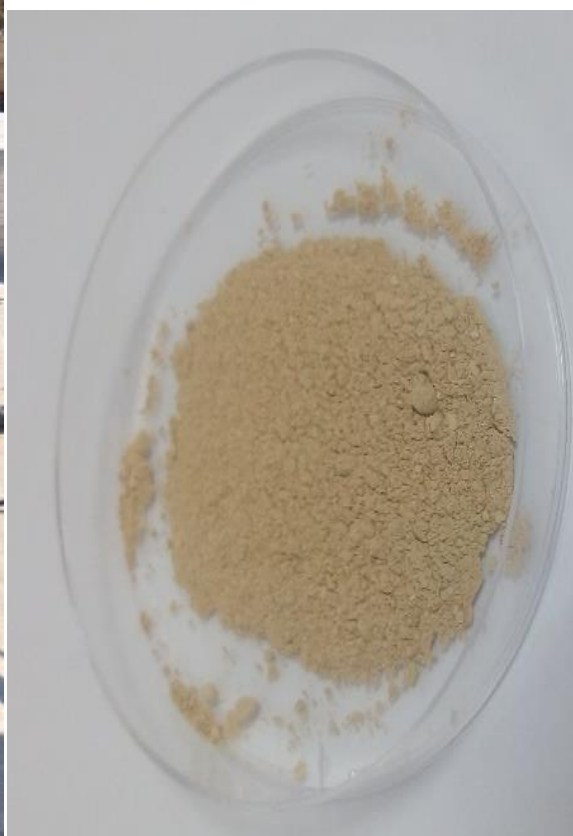
Balance de la marque KERN  
ALS 220-4N



Lampe UV de 24 W de  
capacité



Dispositif photocatalytique en  
plain air



Poudre de CAL15



Secoueur de série SI-300



Bouteilles de 250 mL



## Reference

- [1] Limousin G. Gaudet J. P. Charlet L. Szenknect S. Barthes V. and Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry. (2007). Atomic Energy Commission, Tracers Technology Laboratory, 38054 Grenoble Cedex, France, 22, 249-275.
- [2] Hafir Fawzi et Mr. Latbi Lyes, 2013 « Dégradation des polluants organiques par voie photocatalique en milieu aqueux ». Université Abderrahmane Mira de Bejaïa. Mémoire de master .P 8- 9- 16- 17.
- [3] Melghit.Meriem, 2012 « Qualité physico-chimique, pollution organique et métallique des compartiments eau / sédiments de l'oued rhumel, et des barrages hammam grouz et beni haroun ». Université Mentouri de Constantine. Mémoire de Magistère.
- [4] Bernard Chocat. 1992. Techniques alternatives en assainissement pluvial. URGC-Hydrologie urbaine, INSA de Lyon.
- [5] Guerene. H & Gamella. C, 1978. Le traitement des eaux publiques industrielles et privées, Ed. Elyrols. Université Abderrahmane Mira, Bejaia.
- [6] AESN, 2005. La qualité de l'eau. UMR Sisyphe, CNRS, université Pierre-et-Marie-Curie, Paris-6, 4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France.
- [7] Ménana Haddou. 2010. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Université Toulouse III - Paul Sabatier. Thèse. P 13.
- [8] Lakhdari Med Bachir et Mahamdi Djelloul .2016. « Simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle (Tartrazine) ».mémoire P 5.
- [9] C. Bailleux, F.Benoît-Marquié, Brevet sol-gel, Européen patent N° 1132133, 2001. Université Saul Sabatier « Toulouse ».
- [10] R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley and Sons, New York, 1996.

- [11] J.G. Calvert, J.N. Pitts, Photochemistry, John Wiley & Sons, New York, 1966, University of California, P 783.
- [12] Z. Liu, B. Guo, L. Hong, H. Jiang, Preparation and characterization of cerium oxide doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, 2005, 161-167
- [13] Farhi A, 2001. Contribution à l'étude d'impact des rejets de la tannerie d'Oued EL BERDI (W.Bouira).
- [14] N. Bouanimba. 2014. « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> » Thèse de doctorat. Université - Constantine 1.
- [15] Elodie Guivarch; « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton" : Application à la minéralisation des colorants synthétiques »; Thèse de doctorat. Université Marne-La Vallée septembre (2004).
- [16] Arnauld, Paul. Cours de chimie organique. Dunod. 15<sup>ème</sup> édition. 1990. Université de Lorraine (Nancy).
- [17] Mr Lamri Naidja. Les colorants. 2003. « Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ». Université Mentouri de Constantine.
- [18] Hardin, I. R. 8 - Chemical treatment of textile dye effluent A2 - Christie, R.M. In Environmental Aspects of Textile Dyeing, Woodhead Publishing: 2007. Article, P 191-211.
- [19] Cattoor, T.1 - European legislation relating to textile dyeing A2 - Christie, R.M. In Environmental Aspects of Textile Dyeing, Woodhead Publishing: 2007. P 1-29.
- [20] Wefa Ouari « Oxydation-des-colorants-par-POAs-sur-catalyseurs-a-base-d'argile » Université de Tlemcen. Thèse P 3 - 4.
- [21] R.Perrin, J.Pscharff, « Chimie industrielle », 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris, (1999). P 661-679.

- [22] Marinho, B. A. Djellabi, R. Cristóvão, R. O. Loureiro, J. M. Boaventura, R. A. Dias, M. M. Lopes, J. C. B. Vilar, V. J. Intensification of heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light. *Chemical Engineering Journal* 2017, 318, 76-88.
- [23] M. Nabil Fellah. 2016. Elimination d'un colorant anionique par fenton, Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganemthèse. Thèse, P 3 - 4 - 8.
- [24] Errais E. 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France. 75 - 86.
- [25] Soumia Fassi. 2014. Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène. Université Constantine 1. Thèse, P 8.
- [26] Borhane Gouarir. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Université Constantine 1. Thèse. P 7
- [27] Hammami S; Bellakhal, N; Oturan, N; Oturan, M. A; Dachraoui, M; Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere* 2008, 73 (5), 678-684.
- [28] Samiha Hammami. 2008. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Université Paris-Est et Tunis El Manar. Thèse. P 8-9-10.
- [29] Badawy M.I. Ghaly M.Y. Gad-Allah T.A. 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination* 194, 166-175.
- [30] Balcioglu I.A. Arslan I. Sacan M.T. 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental Technology* 22, 813-822.
- [31] Gallard H. de Laat J. Leguebe B. 1999. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu(II)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe(III)/Cu(II)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau* 12, Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) 713-728.

- [32] Sanja P, Dinko V, Natalija K, Danijel S. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1137–1145.
- [33] C-L. Chen, E.A. Capanema, H.S. Gracz, Comparative studies on the delignification of pine kraft-anthraquinone pulp with hydrogen peroxide by binucleus Mn(IV) complex catalysis, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 6223–6232.
- [34] Zhou H. Smith D.W. 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Can. J. Civ. Eng* 28 (Suppl 1), *Journal of Environmental Engineering*. P 49 - 66.
- [35] Catalkaya E.C. Kargi F. 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 139, P 244 - 253.
- [36] Nesrine Nait Merzoug. 2013. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras Thèse .P 12
- [37] Zollinger H., *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [38] Abouzaid A., (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, P 52.
- [39] Desoille H. Scherrer J. Truhauter R. (1987). *Précis de médecine du travail*, 5ème Edition Masson, P 838-845.
- [40] Han R. Ding D. XU Y. ZOU W. Wang Y. LI Y. Zou L. (2008). Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresour. Technol*, Vol 99, P 2938–2946.
- [41] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». *Langmuir*, 15, 1985, 5997-6003.
- [42] G. Bringmann, R. Kuhn. *Ges. Ing*, 80, 1959, 115-120. Aus dem Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie, Vogelwarte Radolfzeli, und dem Institut für Biologie III der Universität Tübingen, Lehrstuhl Zoologie, Abt. Zellbiologie.

- [43] V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». *J. Water Wood Research*.10, 1978, 926-935.
- [44] Baghriche O. (2005).Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Thèse de Magister, Université mentouri Constantine, P 24 - 35.
- [45] Milano J C. (1995). *Environ. Technol*, Vol 16.Photooxydation du Vert de Malachite en Milieu Aqueux en Presence de Peroxyde D'Hydrogene: CINETIQUE et MECANISME  
Photooxidation of Malachite Green in Aqueous Medium in the Presence of Hydrogen Peroxide: Kinetic and Mechanism, P 329 - 341.
- [46] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, *Chem. Ind*, 12, 1957, 523.Comparative toxicology of insecticides for vertebrate wildlife and fish. Pharmacology & Therapeutics.
- [47] H.J. Bandt, *Dische. Fisch. Ztg.* 4, 1957, 170-171. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Université Abou Belkaid Tlemcen UABT.These.
- [48] Abdelwahab, N. A. Helaly, F. M. Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO<sub>2</sub> coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2017, 50, 162-171.
- [49] Nikfar, S. Jaberidoost, M. *Dyes and Colorants A2 - Wexler, Philip*.
- [50] *Toxicology (Third Edition)*, Academic Press: Oxford, 2014; pp 252-261.Créateur du projet: Didier Baar. Auteurs de la fiche technique : Didier BAAR & Marcel Lecomte  
Responsable : Marcel LECOMTE (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B.)  
Collaborateurs: Philippe Dufour (Cercle Mycologique de Namur) Roland Hanon (Cercle des M.L.B.).
- [51] McKay, G. Ramprasad, G. Mowli, P. Desorption and regeneration of dye colours from lowcost materials. *Water Research* 1987, 21 (3), 375-377.
- [52] Mall I.D., Srivastava V.C. Agarwal N.K., Mishra I.M. (2005). *Chemosphere*, 61, 492–501.

- [53] Haddou Mennana. 2010. Elimination du bleu de methylene par le procede d'oxydation avancee Fenton. These.
- [54] Faouzi Achouri. 2016. Détoxification Des Eaux Usées Urbaines Par Photocatalyse Solaire. Université de Lorraine et d'Université de Carthage. Thèse. P 45- 49-50.
- [55] Sihem Helali. 2013. 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. P 32 - 34
- [56] S. Malato, Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water, Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. 1999.
- [57] Mills A, Lee S. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications. J. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. A.152 (2002) 233 – 247.
- [58] Allen N.S, Edge M, Ortega A, Sandoval G, Liauw C.M, Verran J, Stratton J, McIntyre R. B. Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. Polym. Degrad. Stab. 85 (2004) 927 - 946.
- [59] Buchalska M, Kras G, Oszejca M, Łasocha W, Macyk W. Singlet oxygen generation in the presence of titanium dioxide materials used as sunscreens in suntan lotions. J. Photochem. Photobiol. A. 213 (2010) 158 - 163.
- [60] Weir A, Westerhoff P, Fabricius L, Hristovski K, Von G.N. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 2242-50.
- [61] <http://www.dioxydedetitanetpe.blogspot.com/>. Consulté le 18 Mars 2017.
- [62] Sarantopoulos C. 2007. Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> prepares par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de Doctorat, Toulouse.
- [63] Yasmina mokhbi, 2011 : Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, Université Kasdi Merbah Ouargla. Thèse. P 41- 44.
- [64] <http://www.ouziainium.e-monsite.com/pages/memoire-de-fin-d-etude-1.html>. Consulté le 11 Mars 2017.

- [65] Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53 (1999) 115 - 129.
- [66] Swagata B, Dionysios D.D, Suresh C.P. Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environ.* 396 (2015) 176–177.
- [67] Ridha Djellabi. 2014. Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, P 15 - 77.
- [68] Helali S. 2012. 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, Université Claude Bernard Lyon1. France,196.
- [69] Zeghioud H. Khellaf N. Djelal H. Amrane A. Bouhelassa M. 2016. Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design- A Review. *Chemical Engineering Communications*, 203, 1415–1431.
- [70] Ahmed S. Rasul M. Martens W.N. Richard B., Hashib M. A. 2010. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review, 27.
- [71] H. Tamura, N. Katayama, R. Furuichi, Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1). *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996)1198-1204.
- [72] A. Fernandez- Nieves, C. Richter, F.J. de las Nieves, Point of zero charge estimation for a TiO<sub>2</sub>/water interface. *Prog. Colloid Sci.*, 110 (1998) 21-24.
- [73] C. Kormann, D. Bahnemann, M. R. Hofmann, Photocatalysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environ. Sci. technol.* 25 (1991) 494-500.
- [74] David\_cazoir alexandre, 2011 : Traitement des eaux huileuses par photocatalyse hétérogène application a la de pollution des eaux de cales, Thèse.
- [75] [http://www.dianliwenmi.com/postimg\\_5190764.html](http://www.dianliwenmi.com/postimg_5190764.html). Consulté le 02 Avril 2017.
- [76] A. Mallakin, D.G. Dixon, B.M. Greenberg, *Chemosphere* 40 (2000) 1435-1441.

- [77] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [78] Asma Benaissa. 2012. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen – Algérie. Thèse.
- [79] S. Colombani-Bosinco, 1997. « Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorptionréduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux ». Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour.
- [80] Chitoure S.E. Chimie des surfaces introduction à la catalyse, 2<sup>ème</sup> adition, (1981).
- [81] Huchon R. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- [82] Giles C.H. D'Silva A. P. Easton I. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, J. Colloid Interface Sci. 47 (1974) 766–778.
- [83] Al-Qaradawi S. Salman S.R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 161-168.
- [84] Edeline F. L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, (1998).
- [85] Nour Bouanimba. 2014. Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>. Université de Constantine 1. Thèse.
- [86] Rawajfih Z. Najwa N. Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant modified bentonite", J. Colloid and Interface Science 298, (2006) 39–49.
- [87] Langmuir I. Physical Review 6 (1915), 79. Evaporation of Sessile Drops on Solid Surfaces: Pseudospherical Cap Geometry . The Journal of Physical Chemistry B 2002.
- [88] Zhou M.L. Martin G. Taha S. Et Santanna F. Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon, Wat. Res, vol. 32, N°4, (1998), 1109-1118.



- [89] Zhou J. Takeuchi M. Zhao X.S. Ray A.K. Anpo M. Photocatalytic decomposition of formic acid under visible light irradiation over V-ionimplanted TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts prepared on quartz substrate by ionized cluster beam (ICB) deposition method, *Catal. Lett.* 106 (2006), 67-70.
- [90] al. Sorption Isotherms A review on Physical Bases ... (while not present for the inert tracer) indicates that desorption is very slow but possibly total. 254. G. Limousin et al. / *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249–275
- [91] al. 1998, Sheen et al. 1999). The characterization of these mutants has started to provide important information.
- [92] A. Abouzaid, 2001. « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc.
- [93] Peralta-Videa, J.R. Lopez, M.L. Narayan, M. Saupe, G. Gardea-Torresdey, J. ThePerez, T. Sartoretto, S. Soltan, D. Capo, S. Fourt, M. Dutrieux, E. Vacelet, J. philipsson, 1788.
- [94] Genevieve Deviller. 2003. Traitement par lagunage à haut rendement algal (LHRA) des effluents piscicoles marins recyclent : évaluation chimique et écotoxicologique. Thèse de doctorat, Université Montpellier I, P 172.
- [95] « Test de toxicité sur larves d'Artémia salina entretien d'un élevage de balanes » Rapport de stage de 2<sup>ème</sup> année (11/09/95 - 27/10/95), Université Française du Pacifique, Centre Universitaire de Nouvelle Calédonie.
- [96] Guergour S. 2014. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1, 79.
- [97] 1987 - 2005 : Capitaisation de l'évolution general du crepa. Protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et bactériologiques. Cheick Tidiane TANDIA Directeur général du CREPA et de publication a Ouagadougou - Burkina Faso: P 18 - 21.
- [98] Raymonde Van Coillie, Ph.D.en collaboration avec Lise Parent, Ph. D. Le livre de l'écotoxicologie générale et appliquée. P 6 - 43 - 44.

[99] Gordon, Mc. B.J. Murad et A. ALtemimi (1986). External mass transfer during the adsorption of various pollutants onto activated carbon. *Water Res.* 20, 435 - 442 et Gordon, Mc. M. EL Geundi et M.M. Nassar (1996). Pore diffusion during the adsorption of dyes onto bagasse pith. *Proc. Safety Environ. Protec.* Institution of Chemical Engineers (Éditeur), Rugby, Royaume Uni, 74, 277 - 288.