

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MASTER

Option : Génie de l'Environnement

Intitulé du mémoire

**Dégradation du vert malachite par emploi d'un
catalyseur à base d'argile et de dioxyde de titane**

Présenté par :

M^{lle} Ferial BASSOUR

Proposé et dirigé par :

Mr Omar BOURAS, Professeur Université Saad Dahlab-Blida 1

M^{lle} Nassima BELHOUCHET, Attaché de Recherche au CNRDPA, Bou-Ismaïl

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

Je remercie d'abord ALLAH le tout puissant de m'avoir donné assez du courage et de persévérance pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier ma promotrice M^{lle} BELHOUCHE Nassima, attachée de recherche au CNRDPA, pour avoir accepté de m'encadrer et me diriger, d'avoir partagé avec moi son expérience. Je la remercie également pour toutes les discussions enrichissantes, pour ses conseils, orientations et ses encouragements. Merci pour tout.

Je remercie mon promoteur le Professeur Omar BOURAS, pour sa disponibilité, sa patience, son soutien et ses encouragements. Je le remercie tout particulièrement pour tous ses conseils très précieux qu'il m'a aidé à renforcer ma confiance en soi et d'avancer dans mes études.

J'adresse mes remerciements au Centre de Recherche et de Développement de la Pêche en Aquaculture le CNRDPA de m'avoir accueillie parmi ses équipes de recherches et au sein du laboratoire physico-chimique et de me fournir tout le matériel nécessaire pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres de jury pour avoir accepté de juger mon travail.

Enfin, je voudrais remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin, ma famille et mes ami(e)s.

Feriel BASSOUR

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à celles et ceux qui me sont très cher(e)s :
Ma mère et mon père qui n'ont pas cessé de m'encourager et de prier
pour moi.*

*Leurs prières et leur bénédiction m'ont été d'un grand secours pour
mener à bien mes études. Qu'ALLAH puisse m'aider à les honorer
et les servir.*

A mes sœurs : Nesrine et Warda

A mes frères : Abderrahmane et Ibrahim

A tous ceux qui me sont chers

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في دراسة التخلص من صبغة عضوية (خضراء الملكيت) عن طريق الامتزاز و/او بواسطة عملية التحفيز الضوئي في وجود مواد طبيعية تعتمد على الكلسيت والطين. دراسة الخصائص التي تؤثر على امتصاص الاخضر الملكيت اظهرت أنه تم التحصل على أفضل مردود عند استعمال: كتلة=110مغ والرقم الهيدروجيني =7 بالنسبة لـ (مادة قائمة على الكلسيت وطين)، مع التركيز=50مغ/ل وكتلة=70مغ والرقم الهيدروجيني=10 بالنسبة لـ (مركب يعتمد على الطين وفحم) مع التركيز=50مغ/ل. فيما يتعلق بالتحفيز الضوئي الظروف المثلى التي تم تحصل بها على أعلى معدل للتحلل هي: درجة الحموضة = 3 وكتلة المحفز=0,1غ و التركيز=50مغ/ل. طبقنا هذا العلاج على مياه البحر وعلى مياه مستخرجة من بركة اصطناعية لتربية الاسماك، أكدت النتائج التي تم الحصول عليها من فعالية التحفيز الضوئي للقضاء على خضراء الملكيت في مياه البحر ومياه احواض تربية الاسماك. كما أظهر اختبار سمية الملون قبل وبعد المعالجة بالتحفيز الضوئي على أرثيميا سالينا أن جزيئات الملكيت الأخضر سامة مثل المنتجات الثانوية المنتجة أثناء عملية التحفيز الضوئي مع معدل وفيات قدره 50 % في 24 ساعة بتركيز=109.64مغ/ل، وتركيز=5مغ/ل بعد 48 ساعة

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، الامتزاز، أخضر الملكيت، علم السموم البيئية، محفز، جيو مركب

Abstract

This work is a contribution to the study of the elimination of malachite green VM (an organic dye) by adsorption and / or photocatalysis, in the presence of natural materials based on calcite and clay. The study of the parameters influencing the adsorption of the VM showed that the best removal of the VM is obtained by the CAL (a calcite-based material and an attapulgitic fibrous clay, at pH = 10, m = 110 mg; C₀ = 50mg / L) and GEO (a geocomposite based on agile and a charcoal based on olive nuclei, at pH = 7, m = 70mg, C₀ = 50mg / L). For photocatalysis on CAL15 (a material based on clay and titanium), the maximum degradation of the VM is obtained for a mass of 0.1 g, in acidic medium (pH = 3) and at concentration C₀ [VM] = 50 mg / L. The results of the tests validated the effectiveness of photocatalysis both in saltwater seawater and on a real release from a breeding pond. The VM ecotoxicity test before and after photocatalytic treatment on artemia salina showed that the VM molecule and its by-products of degradation are toxic with mortality rates of 50% in 24h and 48h [LC50 (24h) = 110 mg / L] and LC50 (48h) = 5 mg / L after 48 hours of exposure.

Keywords: Photocatalysis, Adsorption, Malachite green, Ecotoxicology, Catalyst, Geocomposite

Résumé

Ce travail est une contribution à l'étude de l'élimination du vert malachite VM (un colorant organique) par adsorption et/ou photocatalyse en présence de matériaux naturels à base de calcite et d'argile. L'étude des paramètres influençant l'adsorption du VM a montré que la meilleure élimination du VM est obtenue par les adsorbants CAL (un matériau à base de calcite et une argile fibreuse de nature attapulgitique, à pH=10, m=110 mg ; C₀=50mg/L) et GEO (un géocomposite à base d'argile montmorillonitique et un charbon actif à base de noyaux d'olives, à pH =7 ; m = 70mg ; C₀=50 mg/L). Pour la photocatalyse sur CAL15 (un matériau à base d'argile et de titane), la dégradation maximale du VM est obtenue pour une masse de 0,1 g, en milieu acide (pH = 3) et à concentration C₀ [VM] = 50 mg/L. Les résultats des tests ont permis de valider l'efficacité de la photocatalyse aussi bien dans l'eau de mer salée que sur un rejet réel issu d'un bassin d'élevage. Le test d'écotoxicité du VM avant et après traitement photocatalytique sur l'artémia salina a montré que la molécule VM et ses sous-produits de dégradation sont toxiques avec des taux de mortalité de 50% en 24h et en 48h [CL50 (24h) = 110 mg/L] et CL50 (48h) = 5 mg/L après 48h d'exposition.

Mots clés : Photocatalyse, Adsorption, Vert malachite, Ecotoxicologie, Catalyseur, Geocomposite.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction	1
Chapitre I : étude bibliographique	3
I.1 Généralité sur la pollution des eaux	3
I.2. définition de la pollution	3
I.3. La pollution des eaux	3
I.3.1. Définition de la pollution des eaux	3
I.3.2. Types de pollutions des eaux	3
I.3.2.1 Pollution physique.....	3
I.3.2.1.1 Pollution thermique.....	4
I.3.2.1.2 Pollution radioactive.....	4
I.3.2.2 Pollution biologique.....	4
I.3.2.3 Pollution chimique.....	5
a) Pollution organique.....	5
b) pollution inorganique.....	5
I.4.Origine de la pollution des eaux :	5
I.4.1.pollution domestique.....	5
I.4.2. Pollution agricole.....	6
I.4.3.Pollution industrielle.....	6

I.5. La pollution aquatique par les colorants	7
I.6. Les colorants	7
I.5.1. Définition.....	7
I.6.2. Classification des colorants.....	8
➤ Classification chimique.....	8
➤ Classification tinctoriale.....	8
I.6.3 Aspect toxicologique.....	9
I.6.3.1 Toxicité sur la santé humaine.....	9
I. 6.3.2 Toxicité sur les milieux aquatiques.....	10
I.6.3.3 Toxicité sur les poissons.....	10
I.6.3.4 Risque de toxicologie alimentaire des colorants <i>via</i> les produits d'aquaculteurs.....	11
I.7. Vert de malachite	11
I.7.1. Propriétés chimiques	12
I.7.2. Utilisation.....	13
I.7.3. Toxicité.....	14
I.8. Les Procédés de dépollution des eaux	15
I.8.1. Procédés d'oxydation avancée (POA).....	15
I.8.1.1. Photocatalyse.....	16
I.8.1.2. Photocatalyse hétérogène.....	17
I.8.1.3. Paramètres influençant le processus catalytique.....	20
1. Concentration en catalyseur.....	20
2. Concentration initiale en polluant.....	20
3. Effet de pH.....	20
4. Flux lumineux	21

I.8.1.4. Photolyse.....	21
I.8.1.5. Photocatalyse solaire.....	22
I.8.2. Généralités sur l'adsorption.....	22
I.8.2.1 Définition.....	22
I.8.2.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	23
I.8.2.3. Types d'adsorption.....	24
i. Adsorption physique.....	24
ii. Adsorption chimique.....	24
I.8.2.4. Isothermes d'adsorption.....	24
I.8.2.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	25
I.8.2.7. Généralités sur les adsorbants.....	26
I.8.2.7.1. Définition d'un adsorbant.....	26
I.8.2.7.2. Propriétés physiques des adsorbants.....	26
I.9. Test de toxicité sur larves d'artémia salina.....	26
I.9.1. Ecotoxicologie.....	26
I.9.2. Toxicité.....	27
I.9.3. Artemia salina.....	27
I.9.3.1. Biologie et écologie de l'Artémia salina.....	27
I.9.3.2. La structure de cyste d'Artemia.....	27
I.9.3.3. Conservation.....	28
I.9.3.4. Ecllosion.....	28
I.9.3.5. L'utilisation d'Artémia en éco-toxicologie.....	29
II. MATERIEL ET METHODES.....	30
II.1. Etude de l'adsorption du VM sur le CAL et le GEO.....	30

II.1.1. Produits chimiques et réactifs utilisés.....	30
II.2. Etude de l'adsorption du VM sur les adsorbants choisis.....	31
II.2.1. Adsorbants utilisés.....	31
II.2.2. Cinétiques d'adsorption.....	32
II.2.3.Effet de la vitesse d'agitation.....	32
II.2.4.Influence de la masse d'adsorbant.....	32
II.2.5.Influence du pH de la solution.....	33
II.2.6. Effet de la concentration initiale du VM.....	33
II.2.7.Effet de la température.....	34
II.3. Etude de dégradation photocatalytique du VM.....	34
II.3.1.Dispositif photocatalytique utilisé.....	34
a) Elimination du VM par photolyse.....	35
b) Activité photocatalytique des catalyseurs.....	35
• CAL15.....	35
II.3.3. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique du VM.....	35
II.3.3.1. Cinétique de dégradation de VM par CAL15.....	35
II.3.3.2. Influence de la masse du catalyseur.....	36
II.3.3.3.Influence de la concentration initiale de VM.....	36
II.3.3.4.Influence du pH de la solution.....	36
II.3.3.5.Effet de la puissance des UV de la lampe utilisée.....	36
II.3.3.6. Effet de l'irradiation solaire.....	37
II.4. Influence de la nature de l'eau contaminée par le VM (eau de mer et eau de rejet).....	37
II.4.1 Application du procédé sur un rejet réel (rejet aquacole).....	37
a) Su rejet aquacole RA.....	38

b) Sur eau de mer EM.....	38
II.5.Etude de la toxicité des échantillons traités du VM sur artémia salina	39
II.5.1.Utilisation de l'artémia salina pour les tests toxicologiques.....	39
II.5.2.Source de l'artémia utilisée.....	39
II.5.3.Préparation du test.....	40
II.5.4.Réalisation du test.....	41
II.5.5.Lecture des résultats.....	43
III.RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	44
III.1.Détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption du VM.....	44
III.2 Courbe d'étalonnage.....	46
III.3Etude de l'adsorption du vert malachite.....	47
III.3.1.1.Cinétiques d'adsorption.....	47
III.3.1.2.Effet de la masse.....	48
III.3.1.3. Effet de la concentration initiale du colorant.....	50
III.3.1.4. Effet du pH de la solution.....	50
III.3.1.5.Effet de la température.....	51
III.3.1.6. Effet de vitesse d'agitation.....	53
III.4.Etude de la photodegradation du vert malachite.....	54
III.4.1.1'Activité photocatalytique des différents matériaux.....	54
III.4.2.Facteurs influençant la photodégradation de VM.....	55
III.4.2.1.Effet de la masse du catalyseur.....	55
III.4.2.2.Effet de la concentration initiale du polluant.....	56
III.4.2.3.Effet du pH sur la photodegradation du VM.....	57
III.4.2.4.Effet lumineuse.....	58
III.5.Application du traitement photocatalytique sur un rejet réel et sur l'eau de mer...61	61

III.5.1. Traitement de rejet.....	61
III.5.2. Traitement de l'eau de mer.....	63
III.6. Etude de la toxicité du VM et de ses sous- produits de la dégradation.....	65
III.6.1. Principe du test.....	65
III.6.2. Lecture des résultats.....	65
III.6.3. Calcul de taux de mortalité.....	66
III.6.4. Taux de mortalité des concentrations étudiées.....	68
III.6.4.1. Taux de mortalité en 24h.....	69
III.6.4.1. Taux de mortalité en 48h.....	69
III.6.5. Taux de mortalité des naupliis causé par les échantillons du VM traités.....	70
III.6.5.1. Par lampe UV.....	70
III.6.5.2. par la lumière solaire.....	70
Conclusion générale.....	72

Références bibliographiques

Annexe I

Annexe II

Liste des figures

Figure I.1 : le cristal malachite.....	12
Figure I.2 : Structure chimique du vert malachite.....	13
Figure I.3 : Structure moléculaire du vert malachite.....	13
Figure I.4 : Principe de base de la photocatalyse.....	17
Figure I.5 : Principe de la photocatalyse hétérogène.....	19
Figure I.6 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.....	21
Figure I.7 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	23
Figure I.8 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	25
Figure I.9 : Structure du cyste d'Artemia.....	28
Figure I.10 : Etapes d'éclosion du cyste d'Artémia, A + B : fracture, C + D + E : Evolution, F : Naissance.....	29
Figure II.1 . Photo numérique montrant la poudre du VM.....	30
Figure II.2 .Schéma du dispositif expérimental utilisé.....	34
Figure II.3 : Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation du VM sous irradiation solaire.....	37
Figure II.4 : photo numérique montrant les Cystes de l'artémia utilisés dans cette étude.....	39
Figure II.5 . Dispositif d'incubation des cystes d' <i>Artemia Salina</i>	41
Figure II.6 .Photos numérique montrant les boites de pétri et la loupe utilisée pour la vérification des mortalités des nauplii.....	42
Figure III.1 : Spectre montrant les bandes d'absorption (λ_{max} et λ_{min}) du VM	

dans le domaine du visible.....	45
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de VM.....	46
Figure III.3 : Evaluation de la quantité de colorant éliminé en fonction du temps de contact.....	48
Figure III.4 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du VM.....	49
Figure III.5 : Effet de la concentration initiale du VM.....	50
Figure III.6 : Effet du pH sur l'adsorption du VM.....	51
Figure III.7 : Effet de la température sur l'adsorption du VM en fonction de la concentration initiale du VM.....	52
Figure III.8 : Effet d'agitation sur l'adsorption du VM.....	53
Figure III.9 : Cinétiques de dégradation du VM en absence et en présence des différents photocatalyseurs.....	54
Figure III.10 : Etude de l'influence de la masse du catalyseur sur la dégradation du VM.....	56
Figure III.11 : Effet de la concentration initiale sur le taux de la photodégradation du VM.....	57
Figure III.12 : Cinétiques de photodégradation du colorant VM à différents pH.....	58
Figure III.13 : Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation du VM sous irradiation solaire.....	59
Figure III.14 : Cinétique de dégradation du VM sous irradiation solaire et UV.....	59
Figure III.15 . Histogrammes montrant les rendements d'élimination du VM obtenus sous irradiations solaire et UV.....	60
Figure III.16 : Photo numérique montrant le bassin d'élevage.....	61
Figure III.17 : Cinétique de dégradation du VM dans un rejet réel.....	62
Figure III.18 : Cinétique de dégradation du VM dans l'eau de mer.....	64

Figure III.19 : Photo montrant les nauplius éclos âgées de 24h.....	65
Figure III.20 : Photo numérique montrant l'observation des larves sous la loupe microscopique.....	66
Figure III.21 : Pourcentages de mortalité en fonction de la concentration du VM après 24h et 48h de temps d'exposition.....	69
Figure III.22 : Histogramme taux de mortalité causée par les échantillons traités sous irradiations UV.....	70
Figure III.23 : Taux de mortalité causée par les échantillons traitée sous irradiation solaire.....	71
Figure III.24 : Taux de mortalité causée par les échantillons traitée sous irradiations UV et solaire.....	71

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	8
Tableau I.2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	9
Tableau I.3 : Couleur du vert malachite en fonction du pH.....	13
Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.....	31
Tableau II.2 : les paramètres physico-chimique analysés.....	38
Tableau III.1 : Caractéristiques physicochimiques du rejet avant et après traitement.....	62
Tableau III.2 :Caractéristiques physicochimiques de l'eau de mer avant et après traitement.....	63
Tableau III.3 : Pourcentage de mortalité pour les échantillons des témoins.....	66
Tableau III.4 : Pourcentage de mortalité en fonction des concentrations étudiées.....	67
Tableau III.5 : Echantillons du VM traité sous irradiations UV de la lampe.....	67
Tableau III.6 :Echantillons du VM traité sous irradiations solaire.....	68

Liste des abréviations

CAL15 : Calcite naturelle avec une quantité de TiO₂ de 15%.

CL₅₀ : Concentration Létale.

DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

ED : Eau distillée

EM : Eau de mer

GEO : Géocomposite

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique.

K : Constantes de vitesse

MES : Matières en suspension

PCB : Polychlorobiphényle.

pH : Potentiel d'hydrogène.

POA : Procédés d'Oxydation Avancés.

pzc : Point de charge nulle.

R² : Coefficient de corrélation.

TiO₂ : Dioxyde de titane

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

VM : Vert de Malachite.

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.

Introduction générale

L'eau et l'environnement sont menacés par la pollution qu'elle soit d'origine industrielle, urbaine, ou naturelle. En effet, un grand nombre de composés toxiques y sont solubles à des concentrations élevées.

Un milieu aquatique est dit pollué lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport en quantités trop importantes soit de substances plus ou moins toxiques, d'origine naturelle ou issue d'activités humaines.

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affectent beaucoup les cycles biologiques [1].

En fait, les différents colorants utilisés comme le vert malachite (VM) causent de sérieux problèmes en raison de leurs stabilités et de leurs faibles biodégradabilités dans l'environnement.

Le vert de malachite a été utilisé de façon étendue, comme biocide, dans l'industrie aquacole à travers le monde [2]. Due à ses propriétés antifongiques, sa grande efficacité est reconnue dans la prévention et le traitement des saprolégnioses qui infestent les œufs incubés, le tube digestif et les intestins des alevins en début d'alimentation. Les peaux des poissons sont affectées par les fortes densités d'élevage et les manipulations. Il est aussi très efficace contre un nombre important de protozoaires. Il s'utilisait d'ailleurs avec le formol pour traiter les poissons contre le parasite externe responsable de la maladie du point blanc [3].

Aujourd'hui, le vert de malachite est devenu une substance très controversée sur le plan international à cause des risques que les résidus présentent pour les consommateurs de poissons traités [2]. Il aurait des effets sur le système immunitaire, le système reproducteur, en plus de présenter des propriétés tératogènes et cancérigènes.

Pour remédier au problème de pollution des colorants organiques, l'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre pour l'élimination

de colorants dans les solutions aqueuses. Aussi, la recherche de méthodes complémentaires ou amélioratrices a conduit à l'utilisation de nouvelles technologies. Parmi elles, nous citons les procédés d'oxydation avancés (POA). Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation totale d'un grand nombre de polluants organiques.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général de traitement des eaux. Il a pour objectif principal d'étudier l'élimination du VM par emploi de deux procédés différents, qui sont l'adsorption et la photocatalyse.

Ce mémoire est structuré en 3 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la pollution aquatique, les colorants textiles et leurs impacts sur l'environnement et l'être humain, les méthodes d'oxydation avancée (POA) en général et sur la photocatalyse en particulier, les procédés d'adsorption et aussi sur l'écotoxicologie.

Dans le deuxième chapitre, est présenté l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Enfin, le chapitre 3 est consacré aux résultats et aux discussions.

Nous terminons cette étude avec une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus.

I.1. Généralités sur la pollution des eaux

I.2. Définition de la pollution

La définition la plus précise du terme de pollution a été donnée par le premier rapport du Conseil sur la Qualité de l'Environnement de la Maison Blanche (1965).

Ce rapport définit la pollution comme étant une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes.

Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités récréatives du milieu [4].

I.3. Pollution des eaux

I.3.1. Définition de la pollution des eaux

La pollution des eaux résulte de l'introduction directe ou indirecte de polluants dans le cycle hydrologique. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en a donné la définition suivante : « Un cours d'eau est considéré comme pollué lorsque la composition et l'état de ses eaux sont, directement ou indirectement, modifiés du fait de l'activité de l'homme dans une mesure telle que celles-ci se prêtent moins facilement à toutes les utilisations auxquelles elles pourraient servir à leur état naturel, ou à certaines d'entre elles » [5].

I.3.2. Types de pollutions des eaux

I.3.2.1. Pollution physique

L'utilisation de l'eau comme liquide de refroidissement dans des centrales thermiques réchauffe les rivières dans lesquelles le rejet s'effectue. Cette élévation de température diminue la teneur en oxygène de l'eau et donc la capacité de vie des différentes espèces. La pollution thermique agit sur la température de l'eau, la pollution mécanique altère sa transparence par les matières en suspension.

D'autres pollution physique agisse sur l'acidité, la salinité, la radioactivité, etc. Ces pollutions physiques perturbent les écosystèmes et diminuent la biodiversité [6].

I.3.2.1.1. Pollution thermique

La pollution thermique correspond à l'augmentation ou la diminution de la température de l'eau par rapport à la température "normale" suite aux activités de l'homme et qui affecte la vie aquatique.

La pollution thermique provoque un réchauffement de l'eau qui peut être progressif ou brutal [7].

I.3.2.1.2. Pollution radioactive

La pollution radioactive a ses propres caractéristiques, mais du point de vue de l'homme et de l'écologie, c'est une pollution parmi les autres et les risques qui en résultent devraient être évalués sur les mêmes bases [8].

I.3.2.2. Pollution biologique

La pollution biologique comprend l'introduction d'espèces animales et végétales exogènes ainsi que d'organismes génétiquement modifiés (OGM). Les espèces exogènes sont dites invasives si elles s'immiscent dans des habitats précieux, présentent un fort potentiel d'éviction et peuvent ainsi modifier le paysage [9].

Les invasions biologiques des écosystèmes d'eau douce ont un grand nombre d'impacts connus et potentiels sur la structure de la communauté et la fonction de l'écosystème. Les taux d'établissement d'AIS (aquatic invasive species) sont également élevés, comme cela a été démontré pour plusieurs types d'organismes aquatiques et écosystèmes [10].

À l'échelle mondiale, les espèces aquatiques envahissantes sont un facteur majeur de changement préjudiciable pour les écosystèmes d'eau douce. En particulier, les plantes aquatiques envahissantes telles que les macrophytes envahissantes peuvent altérer la dynamique des communautés d'eau douce et le fonctionnement de l'écosystème, souvent par le biais de la constitution de populations abondantes qui menacent la biodiversité indigène à travers divers impacts physiques, chimiques et biologiques.

Par exemple, le remplacement d'espèces de plantes indigènes par des macrophytes envahissants peut entraîner une réduction de la diversité des invertébrés et des poissons, et détérioration de la qualité de l'eau [11].

I.3.2.3. Pollution chimique

Les produits chimiques toxiques sont les principaux types de pollution des eaux pouvant affecter les poissons. Environ 65 000 produits chimiques industriels sont utilisés et 3 à 5 nouveaux produits entrent sur le marché chaque jour (Commission mondiale sur l'environnement et le développement, 1987).

Heureusement, un très petit pourcentage de ces produits chimiques pénètre dans les voies navigables, mais les possibilités sont immenses.

Les principales classes de produits chimiques toxiques préoccupants pour le poisson sont les métaux, le chlore, les cyanures, l'ammoniac, les détergents, les acides, les pesticides, les diphényles polychlorés, les hydrocarbures pétroliers, les effluents d'usine de pâte et d'autres produits chimiques divers.

a) Pollution organique

Les rejets contenant des substances organiques sont à l'origine d'une consommation de l'oxygène présent dans le milieu récepteur et peuvent, s'ils sont trop abondants, entraîner la mortalité des poissons par asphyxie. La pollution organique présente également un impact sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine [12].

b) Pollution inorganique

La pollution minérale des eaux résulte de la libération dans ces dernières de divers métaux toxiques et des substances inorganiques telles les nitrates, les phosphates et autres sels minéraux nutritifs utilisés en agriculture comme fertilisants et les divers résidus rejetés par la métallurgie et d'autres activités [13].

I.4. Origine de la pollution des eaux

I.4.1. Pollution domestique

Elle provient des différents usages des habitants et en général véhicule par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. La pollution domestique se caractérise par la présence des germes fécaux de fortes teneurs en matières organiques des sels minéraux et des détergents. Elles sont constituées par des eaux de vannes (noires) et des eaux grises :

- Les eaux grises sont constituées essentiellement d'excréments humains, de l'eau ménagère de vaisselle chargées de détergents, de graisses,....

- Les eaux noires constituées de rejets de toilette chargées de matières azotées, phosphatées et de germes fécaux.

I.4.2. Pollution agricole

L'activité agricole modifie fortement la qualité et la dynamique de l'eau dans le milieu par la transformation du couvert végétal, le travail du sol, l'apport de fertilisants et de pesticides. Plusieurs fermiers épandent de l'engrais et des pesticides sur leurs cultures en espérant obtenir de meilleures récoltes. Il n'y a cependant pas uniquement des effets positifs reliés à cette technique. La plupart des pesticides ne sont pas sélectifs : ils éliminent les parasites, mais aussi des insectes qui sont utiles comme les vers de terre qui sont utiles pour l'aération du sol [12].

La croissance de la production agricole au moyen de l'agrochimie et de la mécanisation durant ces dernières décennies a entraîné des dégradations des sols et des eaux dans de nombreuses régions du monde. Ces dégradations varient en fonction des formes et du niveau d'intensification agricole et en fonction du contexte pédoclimatique.

Dans la plupart des pays à revenu élevé et dans de nombreuses économies émergentes, la pollution agricole a déjà dépassé la contamination produite par le peuplement et les industries en tant que principal facteur de dégradation des eaux intérieures et côtières (par exemple, l'eutrophisation).

Le nitrate issu de l'agriculture est le contaminant chimique le plus courant dans les eaux souterraines aquifères du monde. Les pressions agricoles sur la qualité de l'eau proviennent des systèmes de culture, d'élevage et d'aquaculture, qui se sont étendus et intensifiés pour répondre à la demande alimentaire croissante liés à la croissance démographique et aux changements dans les habitudes alimentaires.

Cette pollution provient tant des pesticides et des engrais utilisés dans les cultures, que des résidus de l'élevage de bétail. La pollution de l'eau par le biais de l'agriculture a des effets négatifs directs sur la santé humaine. Elle impacte également les écosystèmes aquatiques.

I.4.3. Pollution industrielle

Les industries rejettent différents types d'eaux usées en fonction de leur secteur d'activité. On peut y retrouver des matières organiques, des graisses, des hydrocarbures, des métaux, des produits chimiques, des eaux chaudes et des matières radioactives. Tous ces éléments non traités correctement peuvent engendrer des pollutions des eaux souterraines et des milieux dans lesquelles ils sont rejetés [15].

Les rejets industriels peuvent donc suivre trois voies d'assainissements selon les cas suivants :

- ✓ Rejets directs dans le réseau domestique
- ✓ Rejets prétraités puis rejetés dans le réseau domestique
- ✓ Rejets entièrement traités sur place et rejetés dans le milieu naturel

I.5. La pollution aquatique par les colorants

L'utilisation intensive des colorants dans les différents domaines industriels (textiles, tannerie, impression ...) provoque l'altération de l'environnement. Ces produits transportés par les eaux usées présentent des risques importants vis-à-vis les écosystèmes aquatiques, ils sont donc qualifiés de polluants majeurs [16,17].

Les industries choisissent des colorants synthétiques selon un certain nombre de critères telles que la résistance à l'abrasion, la stabilité photocalytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique notamment des détergents et la persistance aux attaques microbiennes. Le but étant d'améliorer la qualité et la durée de vie de leurs produits. Ces caractéristiques persistantes des colorants synthétiques rendent leur biodégradabilité difficile dans l'environnement et présentent des risques importants pour la santé humaine et l'écosystème aquatique [18,19].

I.6. Les colorants

I.6.1. Définition : Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant. Cette propriété de teindre résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture.

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [20,21].

I.6.2. Classification des colorants

➤ **Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [22].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [23].

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

➤ **Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente.

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [23].

Tableau 1.2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [24].

Classe de colorant	Description
--------------------	-------------

Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peuvent être appliqués directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	Non hydrosolubles
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de Colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

I.6.3. Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes. Ils sont donc toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.6.3.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [25]. En effet, des chercheurs [26] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites.

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 [25].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge) [26].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [26]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [27].

D'autres recherches [28] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite.

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de hépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [29].

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [26].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [26].

I.6.3.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [30].

La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg.L^{-1} , exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [31].

Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO_5 et la DCO, diminuant la capacité de ré-aération des cours d'eau et retardent l'activité de photosynthèse [32].

I.6.3.3. Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bio-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 concentration létale CL_{50} supérieures à 1 mg. L^{-1} , 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 [33]. 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⁻¹, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75 mg.L⁻¹ [31].

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⁻¹ [34].

I.6.3.4. Risque de toxicologie alimentaire des colorants *via* les produits d'aquaculteurs

Au cours des dernières années, plusieurs rapports ont été signalés par la Commission Européenne (CE) concernant la présence de vert de malachite (VM) dans les produits de la pêche et les denrées d'alimentations.

Le Crystal violet (CV) a été mentionné par le RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed) comme un colorant non autorisé dans les différents produits de l'aquaculture. Mais, ce colorant est encore utilisé dans le monde entier pour le traitement des infections parasitaires et fongiques dans l'aquaculture. Mais le VM et le CV pourraient indiquer une même toxicité à l'homme et une même absorption par les poissons. Cela pourrait exprimer la préoccupation croissante au sujet de remplacement possible de VM par d'autres colorants basiques.

Ainsi, dans le passé, le cristal et le violet d'éthyle a été utilisé pour apposer des marques indélébiles sur la viande. Cependant, des propriétés mutagènes de ces composés ont été décrites.

Aussi, les dérivés de bleu de victoria et le bleu de méthylène étaient connus pour avoir des propriétés antiseptiques. Pour cela, on l'utilise pour le traitement des poissons d'ornement. Par ailleurs, le bleu de méthylène (BM) est un photo-sensibilisateur, mutagène et peut intercaler dans l'ADN [35].

I.7. Vert de malachite

Le nom de « Vert Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite, qui est également appelée vert d'aniline ou vert de diamant B [36].



Figure I.1 : Photo montrant un cristal malachite

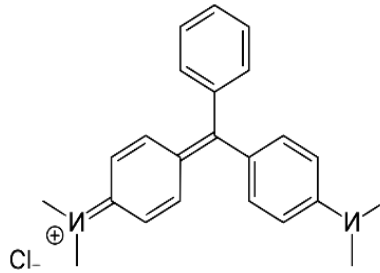
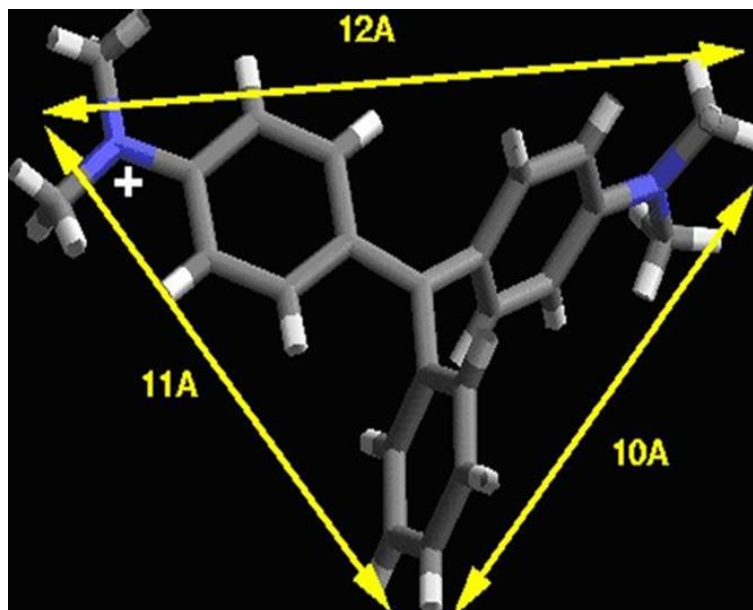
I.7.1. Propriétés chimiques

Ci-dessous sont numérotées les caractéristiques chimiques et physicochimiques du VM :

- Formule chimique : $C_{23}H_{25}ClN_2$
- Masse moléculaire : 364,911 g/mol.
- Nomenclature : Triphénylméthane diamine.
- Apparence : Cristaux vert foncé
- Classe chimique : Colorant triphénylméthane
- Abréviation : VM
- λ_{max} (nm) : 618
- Goût : La solution aqueuse du vert Malachite à un goût légèrement amer
- Classe tinctoriale : colorant basique
- pH : Le vert Malachite possède deux zones de virages, un en milieu très acide basique (pK_{a1}) et un en milieu très basique (pK_{a2} : environ 12,5). Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution [37].

Tableau I.3 : Couleur du vert malachite en fonction du pH [75]

Couleur du vert de malachite	forme acide jaune	forme classique bleu-vert	forme basique incolore
zone de virage de pH	0,2 - 1,8	11,5 – 13,2	$\geq 13,2$

**Figure I.2 :** Structure chimique du vert malachite [37].**Figure I.3 :** Structure moléculaire du vert malachite [38].

I.7.2. Utilisation

La verte malachite est le colorant le plus couramment utilisé pour la teinture du coton, la soie, le papier, le cuir, la laine, le jute et aussi dans la fabrication de peintures, encres d'imprimerie et les distilleries.

Il a été largement utilisé partout dans le monde comme :

- Fongicide et ectoparasiticide, dans l'aquaculture et la pêche depuis 1936 pour soigner les infections bactériennes dans les poissons et les œufs de poissons [39,40].
- Antiseptique, mais uniquement pour les applications externes sur les plaies et les ulcères [41].
- Agent de colorants alimentaires, additifs alimentaires [42] ;
- Désinfectant médical [42] ;
- Indicateur coloré de pH en chimie ;
- La solution aqueuse du vert Malachite à un goût légèrement amer. Une bonne manière d'enlever la teinture des dents est de les rincer avec une solution d'éthanol.

I.7.3. Toxicité

En 1992, au Canada, il a été montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II.

Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au niveau du foie. Cependant, en raison de la facilité de sa préparation et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

En 2005, des anguilles et des poissons importés de Chine ont été trouvés à Hong Kong avec des traces de ce produit chimique.

Le colorant, qui est libéré en milieu aquatique sans traitement, inhibe le développement des animaux et des plantes aquatiques par le blocage de pénétration de la lumière du soleil [43].

Sa consommation par voie orale est dangereuse, il cause des effets néfastes dans le foie, les branchies, rein, intestin, les gonades et de l'hypophyse cellules gonadotropes et réduit la fertilité. Il est dangereux et cancérigène à cause de la présence d'azote dans sa structure [41].

- Par inhalation, chez l'homme il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, il cause le tractus gastro-intestinal après l'ingestion [41].

- Le contact avec le vert de malachite provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur [42].

- Il a des propriétés qui font qu'il est difficile de l'éliminer des solutions aqueuses [43].

- Des études ont montré que le vert de malachite (colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique) est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères [44,45]

I.8. Les Procédés de dépollution des eaux

Les techniques de dépollution varient selon les substances cibles (molécules organiques, cations métalliques, particules de taille nanométrique ou micrométrique). Le traitement des polluants peut être en continu ou en batch. Les techniques de dépollution les plus couramment utilisés pour éliminer les polluants organiques sont :

- Les procédés de sorption (charbon actif, zéolithes, biosorbants, etc.),
- Les procédés membranaires (ultrafiltration, osmose inverse, etc.)
- Les procédés d'oxydation (ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, etc.),
- Les méthodes complexométriques, - Les résines échangeuses d'ions,
- Les procédés de photodégradation (photocatalyse, photo-fenton),

I.8.1. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Certaines techniques d'oxydation sont définies comme des procédés d'oxydation avancée. Les POAs ont été largement étudiés pour l'épuration des eaux usées de colorants, et sont considérés comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des polluants dans l'eau [46].

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ en quantité suffisante et à température et pression ambiante pour oxyder les polluants [47].

Les POAs, très divers, ne sont efficaces que pour les eaux contaminées avec de très faibles concentrations de polluants organiques [48]. On distingue :

- **Les procédés d'oxydation homogène** : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton (Fe_2^+ , H_2O_2), ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$;
- **La photolyse homogène UV** : Il s'agit de la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $\bullet\text{OH}$;
- **La photocatalyse hétérogène** : Une source lumineuse induit des réactions photochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que le TiO_2 ;
- **La radiolyse** : Des espèces $\bullet\text{OH}$ et $\text{H}\bullet$ sont produites par irradiation de forte énergie des solutions à traiter ;

- **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : les radicaux sont générés à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir de solvants aqueux (oxydation anodique de l'eau) ;
- **Procédés électriques et sonochimiques** : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

I.8.1.1. Photocatalyse

Dans le présent travail, nous allons nous concentrer sur le procédé photocatalytique pour le traitement d'une eau contaminée avec les colorants.

Définition et principe

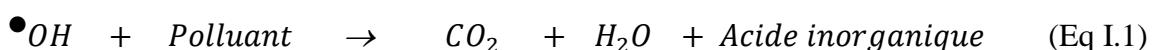
La photocatalyse fait partie des techniques récentes de détoxification développées pour détruire et éliminer ces substances des eaux usées [49].

Selon la terminologie chimique classique, la photocatalyse est définie comme un phénomène naturel, à savoir thermodynamiquement favorisé, dans lequel une substance accélère la vitesse d'une photo-réaction chimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur ou une molécule co-existante.

Cette définition peut être la plus connue de la photocatalyse, car elle englobe tous les aspects du champ, y compris la photosensibilisation [49].

C'est un procédé d'oxydation avancée (POA) utilisant de la lumière UV (ou visible) et un catalyseur, principalement le TiO₂. Ce procédé a été soigneusement étudié car il conduit à la dégradation des polluants organiques jusqu'à leur conversion en dioxyde de carbone, en eau, en azote et en autres minéraux (Eq I.1) en tant que sous-produits finaux dans le cas de la minéralisation complète [49].

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO₂, ZnO et CdS [50] ; le dioxyde de titane TiO₂ est le semi-conducteur (SC) le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques [51].



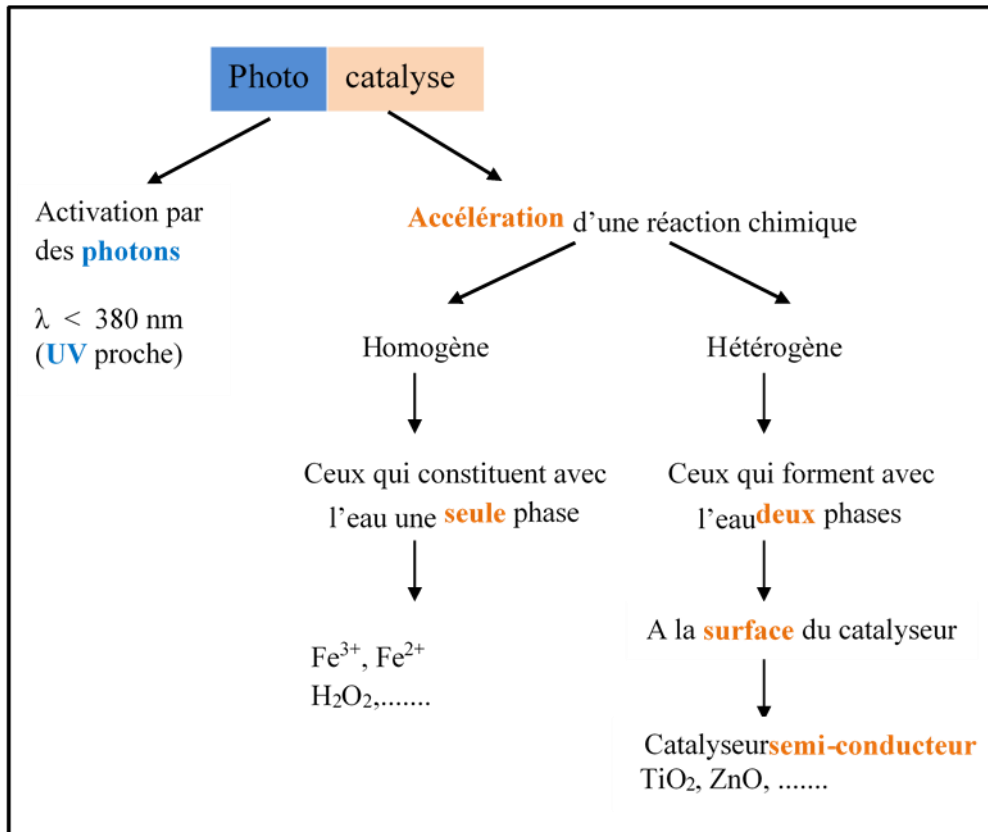
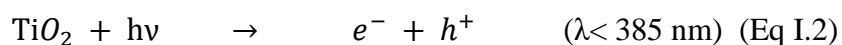


Figure I.4 : Principe de base de la photocatalyse [52].

I.8.1.2. Photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse hétérogène (Figure I.6) est basé sur l'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV (E

I.2). L'énergie supérieure à l'énergie d'activation (ΔE) du semi-conducteur crée des trous déficitaires en (h^+) dans les couches de valence et libère des électrons libres (e^-) dans la bande de conduction [53].



Le radical hydroxyle est formé par transfert direct de trous dans l'eau (Eq. I.3) :



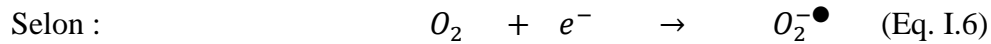
Ou des ions hydroxydes pour former de puissants radicaux $\bullet\text{OH}$ (Eq. I.4)



L'eau et P (molécules organiques) peuvent ainsi déclencher la dégradation oxydante, ce qui peut conduire à une minéralisation complète (Eq. I.5) [54] :



Lorsque l'oxygène moléculaire est disponible, il est adsorbé sur la surface de TiO_2 et peut balayer un électron pour former le radical anion super oxyde ($O_2^{\bullet-}$) (Eq. I.6) [54]



La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène, qui empêche la recombinaison e-/h+ [49].

Dans la photocatalyse hétérogène le processus catalytique global (Figure) peut être décomposé en cinq étapes indépendantes [55] :

1. Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur,
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur,
3. Réaction photocatalytique en phase adsorbée ;
4. Désorption du ou des produits,
5. L'évacuation des produits.

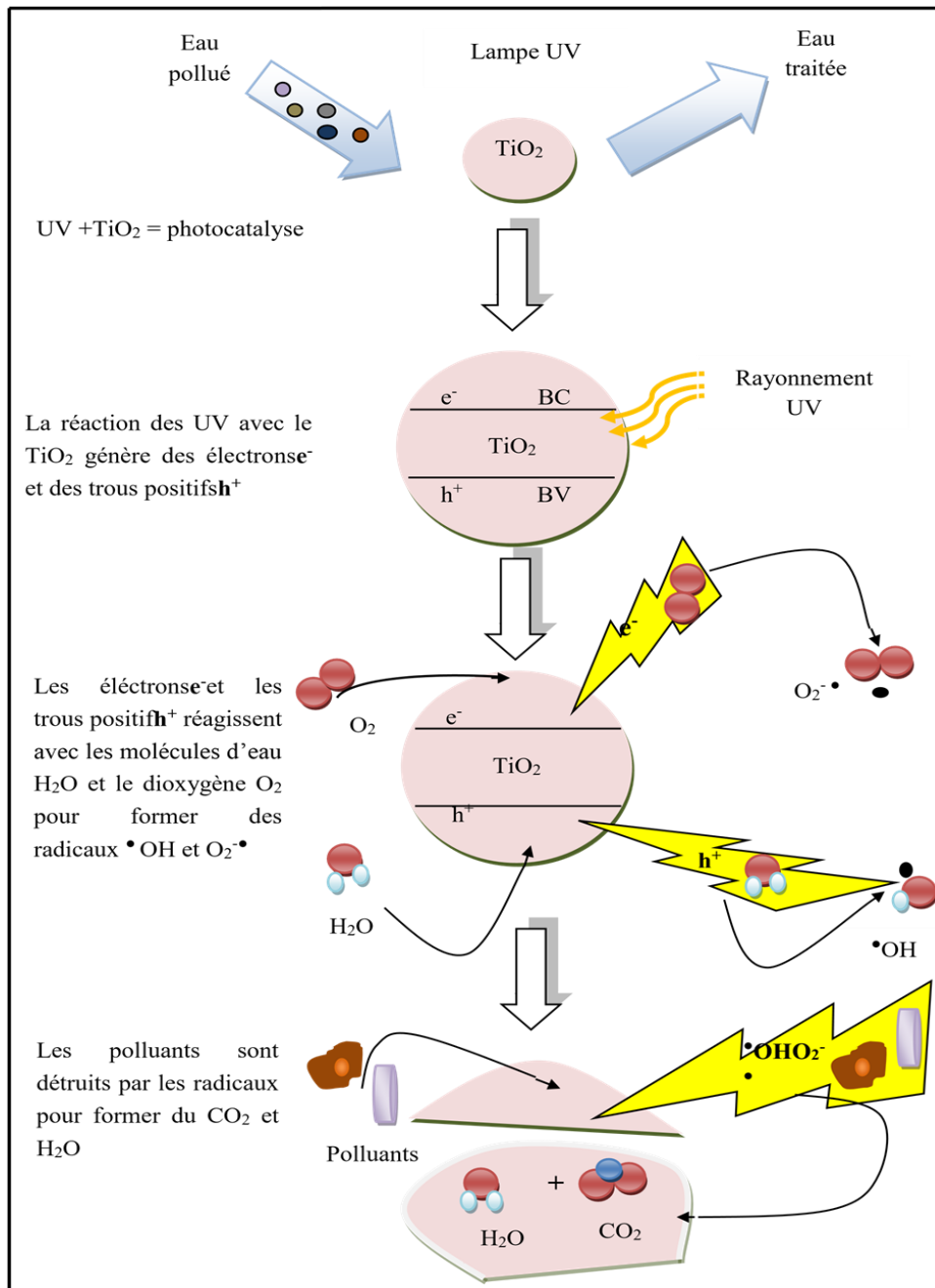


Figure I.5 : Principe de la photocatalyse hétérogène [56].

I.8.1.3. Paramètres influençant le processus catalytique

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

1. 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 [TiO₂].

Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO₂.

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 [57].

2. Concentration initiale en polluant

Généralement, les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation.

Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [48].

3. Effet de pH

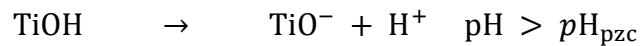
Dans une photocatalyse hétérogène, le pH est l'un des facteurs de fonctionnement qui influe sur le rendement de processus photocatalytique [49].

En fonction de la charge de surface du photocatalyseur et de la nature du composé organique, le pH est considéré comme un paramètre très complexe.

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle, s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE).

Lorsque le pH est proche du pH_{PZC}, le catalyseur possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de catalyseur est alors favorisé.

En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du catalyseur, alors qu'en milieu basique, la surface du photo-catalyseur est chargée négativement et attire les cations. A l'inverse, pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , en milieu acide, la surface de catalyseur est chargée positivement ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique [55] comme le montrent les équilibres suivants :



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.6** 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 [58].

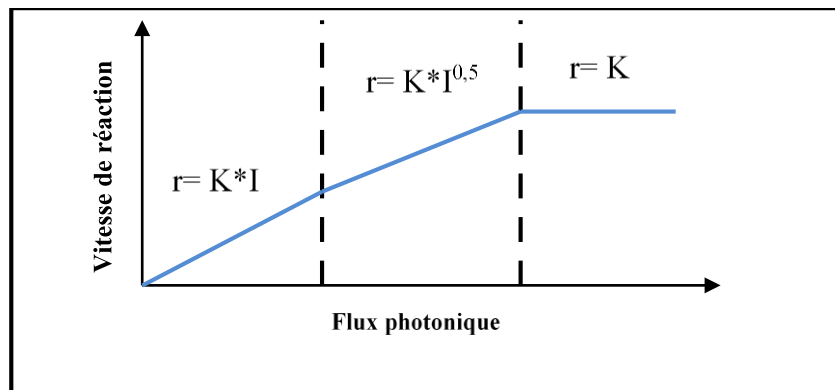


Figure I.6 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [59].

I.8.1.4. Photolyse

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la solution de colorants à traiter en l'absence de photocatalyseur [60] 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, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées [61].

I.8.1.5. Photocatalyse solaire

La photocatalyse hétérogène solaire est basée sur le principe de la photo-excitation d'un semi-conducteur (le dioxyde de titane, TiO_2) sous rayonnement UV solaire, permettant d'initier des réactions radicalaires. Les radicaux qui sont des espèces fortement oxydantes permettent la minéralisation d'un très grand nombre de polluants organiques parmi les familles des PCB, HAP, solvants chlorés, phénols et produits dérivés ainsi que les produits phytosanitaires [62].

La photodégradation des polluants en utilisant le TiO_2 avec la lumière solaire peut en faire un procédé économiquement viable, puisque l'énergie solaire est une source d'énergie naturelle abondante. Cette énergie solaire peut être utilisée à la place des sources de lumière artificielle qui ont besoin d'une haute puissance électrique ce qui est coûteux et dangereux.

Dans les pays tropicaux comme l'Algérie la lumière intense du soleil est disponible presque toute l'année donc la lumière solaire pourrait être efficacement utilisée pour la dégradation photocatalytique des polluants dans les eaux usées.

En cas d'une grande surface qui exige une dégradation photocatalytique, la lumière du soleil serait la source ultime. Par conséquent, pour étudier la relation entre l'irradiation lumineuse et la dégradation du colorant, la lumière est variée entre celle du soleil et celle d'une source de lumière artificielle [63].

Les procédés de destruction de polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse solaire s'appuient sur l'utilisation de la partie plus énergétique du spectre solaire (≤ 400 nm) pour induire des réactions d'oxydoréduction. Ces réactions ont lieu quand le rayonnement ultraviolet active un semi-conducteur ayant des propriétés catalytiques (TiO_2) en présence d'oxygène ou d'autres accepteurs d'électron [64].

I.8.2. Généralités sur l'adsorption

I.8.2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz).

Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre [65].

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention.

I.8.2.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.7 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

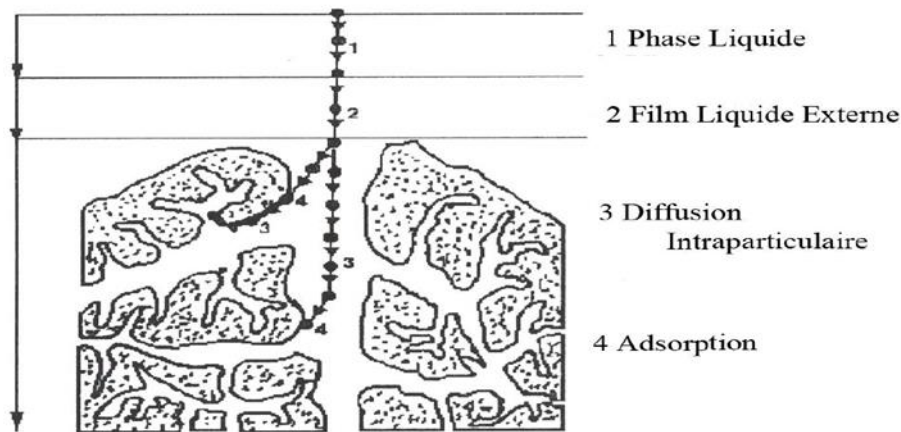


Figure I.7 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [66].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.8.2.3. Types d'adsorption

i. L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole.

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [63].

ii. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique.

La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifique [67,68].

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche mono moléculaire [69,70]. On peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares ; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente.

Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

I.8.2.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.8.2.5. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et al. [71] ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [72].

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbât et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [73] :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

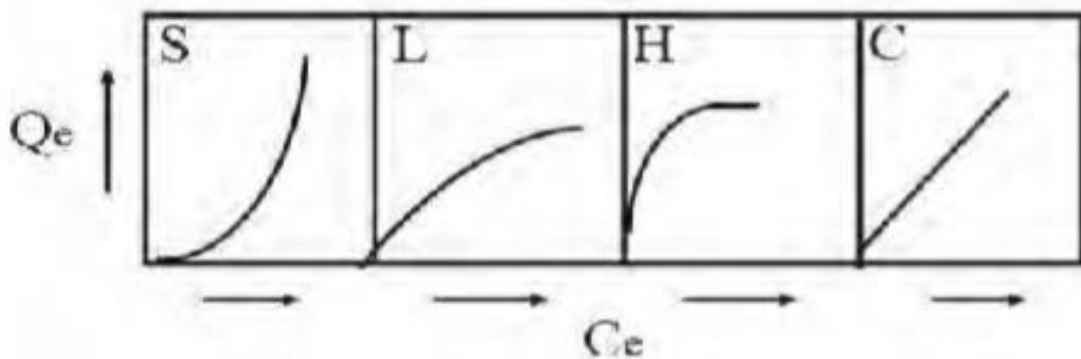


Figure I.8 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [71]

avec :

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre.

I.8.2.7. Généralités sur les adsorbants

I.8.2.7.1. Définition d'un adsorbant

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à ou plus de 1000 m²/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité adsorbé par unité de masse d'adsorbant) [74].

Les principaux adsorbants industriels sont :

- Les Charbon actifs ;
- Les Zéolithes ;
- Les Argiles et terre décolorantes ;
- Les Gels de silice ;
- Les Tamis moléculaires ;
- les alumines activées.

I.8.2.7.2. Propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques telle que : la porosité interne ; masse volumique de la particule ; surface spécifique des pores ; rayon moyen des pores et finalement la capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

I.9. Test de toxicité sur larves d'artémia salina

I.9.1. Ecotoxicologie

1. Définition

Etudie les impacts des agents polluants sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes [76].

2. L'objectif

L'écotoxicologie caractérise le risque d'une substance qui est fonction :

- ✓ Du danger de la substance,
- ✓ De la probabilité d'exposition à cette substance [76].

I.9.2. Toxicité

Pour évaluer la toxicité d'une substance, des tests de laboratoire standardisés sont utilisées. Le principe est de déterminer à quelle concentration une substance est toxique sur un organisme, afin d'appréhender les effets de cette substance sur les populations du milieu [76].

On distingue deux types de toxicité :

- a. La toxicité aigüe : dont les effets sont rapides et généralement mortels ;
- b. La toxicité chronique : dont les effets apparaissent après une exposition prolongée à la substance, mais sont imperceptibles sur une courte échelle de temps [76].

I.9.3. Artémia salina

I.9.3.1. Biologie et écologie de l'Artémia salina

L'Artémia (*Artémia salina*) est une espèce de crustacé vivant dans les lacs salés, les lagunes et les marais salants.

Lorsque les conditions de vie du milieu ne sont plus favorables, l'artémia est capable de produire des Cystes ; ces derniers ont la faculté de pouvoir après réhydratation donner naissance à une larve appelée nauplius, et ce parfois même des années après [77].

I.9.3.2. La structure de cyste d'Artemia

L'enveloppe du cyste est constituée de trois structures :

1. le chorion : il est constitué essentiellement de lipoprotéines, sa fonction est la protection de l'embryon.
2. la cuticule membranaire : elle protège l'embryon contre l'agression des grosses molécules (CO₂) il sert en fait de filtre de perméabilité.
3. La cuticule embryonnaire : c'est une membrane très élastique et transparente qui sépare l'embryon de la cuticule membraneuse [78].

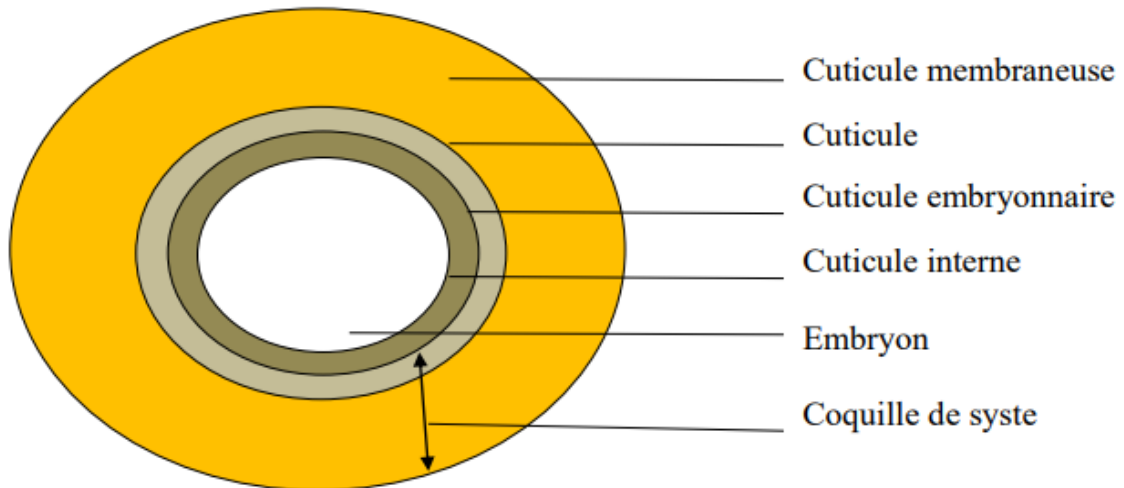


Figure I.9 : Structure du cyste d'Artemia [78]

I.9.3.3. Conservation

Les cystes devront être maintenus déshydratés, à basse température et surtout à l'abri de l'oxygène [79, 80]. Suivant la durée de conservation désirée on peut utiliser diverses méthodes.

Pour quelques mois, les cystes peuvent être placés directement dans la saumure saturée. Si le stockage doit se prolonger ils doivent être déshydratés dans une étuve puis placés sous vide ou en atmosphère inerte (azote).

I.9.3.4. Eclosion

Après environ 15 à 20 heures d'hydratation, la coquille se déchire et l'embryon apparaît partiellement, car il reste toujours entouré par la cuticule embryonnaire. Un œil bien visible sous forme de point noir caractérise cette phase [77].

Quelques heures après, la larve "pré-nauplius" se libère complètement de la cuticule membranaire ; permettant ainsi de percevoir les mouvements des premiers appendices. Finalement (juste après quelques minutes) l'embryon se détache totalement de la membrane, et la première larve « nauplius » commence à nager instantanément [78].

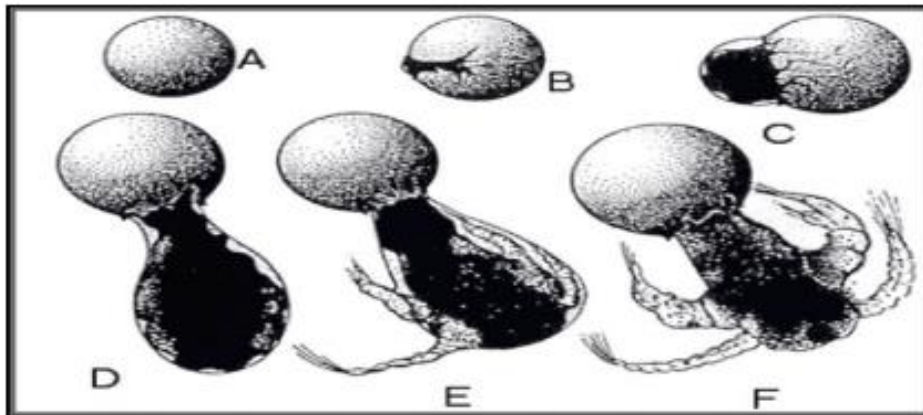


Figure I.10 : Etapes d'éclosion du cyste d'Artémia, A + B : fracture, C + D + E : Evolution, F : Naissance [77]

I.9.3.5. L'utilisation d'Artémia en éco-toxicologie

Le choix du modèle animal en éco-toxicologie devrait prendre en compte les aspects de sa biologie, une large distribution géographique avec une haute adaptabilité aux conditions environnementales défavorables, une culture de laboratoire relativement simple et entretien facile, une résistance à la manipulation, un cycle de vie court avec une grande production de progéniture et surtout l'existence d'une base d'informations sur l'espèce cible.

De ce fait, l'utilisation d'Artémia en éco-toxicologie satisfait toutes ces exigences en rendant réalisable un développement durable des essais biologiques à base d'Artémia [77].

Les caractéristiques intrinsèques de ce genre le transforment en un organisme approprié.

Pour une utilisation en éco-toxicologie, garantissant la fiabilité, la faisabilité et la rentabilité dans l'éco - toxicité de routine et / ou de recherche les pratiques, il présente alors :

- cycle de vie court,
- forte fécondité, bisexuel avec une stratégie de reproduction parthénogénétique (avec naupliis ou kystes Production),
- petite taille du corps et adaptabilité à un nutriment varié, car il s'agit d'un alimentateur de filtre non sélectif

II. MATERIEL ET METHODES

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques que nous avons utilisé dans notre étude.

Ce chapitre se divise en trois grandes parties :

- 1- Nous commençons d'abord par exposer le matériel et les méthodes expérimentales que nous avons adoptées pour l'étude de l'adsorption du vert de malachite sur deux adsorbants choisis pour cette étude
- 2- Nous parlerons ensuite du matériel et procédure pour l'étude de la photo-catalyse
- 3- Nous terminerons notre étude par le matériel et la procédure que nous avons appliqués dans l'étude de l'éco-toxicologie.

II-1 Etude de l'adsorption du VM sur le CAL et le GEO

II.1.1. Produits chimiques et réactifs utilisés

Les produits chimiques utilisés au cours cette étude sont de qualité analytique. Le polluant choisi pour cette étude est le vert de malachite (VM).

Le VM est un colorant textile de type triphénylméthane, et appartient à la grande famille des colorants cationiques. Vert de malachite utilisé dans cette étude est une poudre de caractéristiques suivantes :

- Poudre vert foncé
- Inodore
- Soluble dans l'eau, l'éthanol

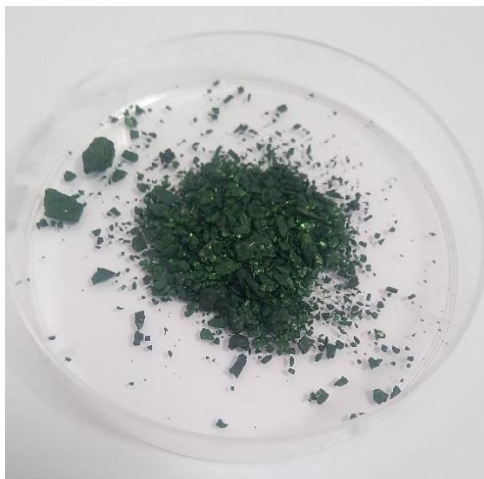
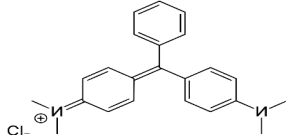


Figure II.1. Photo numérique montrant la poudre du VM
Le tableau II.1 résume quelques caractéristiques physicochimiques du VM.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite [14]

formule chimique	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse molaire g/mole	364,911
Etat physique	poudre cristallin
Point de fusion (°C)	163-164
Solubilité dans l'eau à 24 °C (g L ⁻¹)	40
pKa	6.9
Structure chimique	

II.2. Etude de l'adsorption du VM sur les adsorbants choisis

Nous allons tout d'abord étudier l'élimination du VM par deux adsorbants naturels qui sont le catalyseur brute et le geocomposite.

Pour le faire, plusieurs paramètres ayant une influence sur le phénomène d'adsorption notamment vont être étudiés, et qui sont respectivement : la cinétique de réaction, le pH du milieu, la concentration initiale du polluant, la masse de l'adsorbant mise en réaction et la température.

II.2.1. Adsorbants utilisés

Dans la présente étude, nous avons utilisé deux adsorbants naturels qui sont disponible au niveau local.

- CAL : c'est un matériau naturel qui provient de la région de Ghoufi (est de l'Algérie). C'est un matériau à base de calcite et de palygorskite (une argile fibreuse de nature attapulgite).
- GEO : un géocomposite à base d'argile montmorillonitique et un charbon actif à base de noyaux d'olives.

La solution mère du VM préparée est d'une concentration de 0,2 g/L à partir de laquelle nous avons préparé les solutions filles qui ont servi à la réalisation de nos expérimentations.

II.2.2. Cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique consiste à déterminer le temps de contact ou temps de pseudo-équilibre entre molécules VM-adsorbant. Le principe de l'expérience consiste à introduire dans une série de plusieurs flacons, auxquels sont mises en contact des mêmes volumes de la solution de VM ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, avec des mêmes quantités de l'adsorbant ($m_0 = 50 \text{ mg}$), sous agitation pendant un certain temps t de réaction.

L'agitation est réalisée, température ambiante (25°C), grâce à un secoueur (marque Excella (voir fig.II.1) fonctionnant à une vitesse de 250 tours par minute pendant une durée de 6h.

Des prélèvements sont ainsi effectués à un intervalle de 5 min. Après centrifugation, les surnageant liquides sont analysés directement par spectrophotomètre UV-visible (marque **JISCO série V. 630**) à la longueur d'onde appropriée $\lambda_{\text{max}} = 618\text{nm}$.

Les résultats de la cinétique obtenus sont exprimés sous forme de courbes donnant la concentration éliminée en fonction de temps de contact et sont présentés dans la partie résultats et discussions.

II.2.3. Effet de la vitesse d'agitation

Dans ce paramètre, nous avons varié la vitesse de l'agitation du secoueur $V_{\text{agi}} = (100, 150, 200, 250 \text{ et } 270 \text{ tours. min}^{-1})$ afin de déterminer la vitesse optimale. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- Volume de la solution $V = 50 \text{ mL}$
- Concentration initiale du $C_0 [\text{VM}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$
- Temps d'agitation $t = 2\text{h}$ (pour le CAL) et 1h (pour le GEO)
- Vitesse d'agitation $V_{\text{agi}} = (100, 150, 200, 250 \text{ et } 270 \text{ tours. min}^{-1})$
- $\text{pH} = 4,71$

II.2.4. Influence de la masse d'adsorbant :

Une fois le temps d'équilibre est déterminé, nous avons étudié l'effet de la masse d'adsorbant sur l'élimination du VM. Les essais consistent à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en maintenant constants les autres paramètres physicochimiques (e temps de réaction (t_{eq}), la T° , le pH et la concentration initiale du VM $C_0 [\text{VM}] = 50\text{mgL}^{-1}$).

Les masse étudiées sont respectivement : $m_0 = (25, 50, 70, 100, 200 \text{ et } 500) \text{ mg}$

Les Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse sont :

- Volume de la solution $V = 50\text{mL}$
- Concentration initiale du $C_0 [\text{VM}] = 50\text{mg.L}^{-1}$
- Temps d'agitation $t = 2\text{h}$ (pour le CAL) et 1h (pour le GEO)
- Vitesse d'agitation $V_{\text{agi}} = 250 \text{ tours. min}^{-1}$
- $\text{pH} = 4,71$

II.2.5. Influence du pH de la solution :

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. C'est pour cela

Dans ces essais, nous avons examiné l'évolution de l'adsorption en fonction de l'évolution du pH. Ce dernier est varié par ajout soit de quelques gouttes de NaOH (0,1M) soit de quelques gouttes de H_2SO_4 (0,1 M). Les valeurs du pH étudiées sont $\text{pH} = (3, 6, 7, 8 \text{ et } 10)$

Les conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH sont :

- Volume de la solution $V = 50\text{mL}$
- Concentration initiale du $C_0 [\text{VM}] = 50\text{mg.L}^{-1}$
- Masse d'adsorbant $m_0 = 50 \text{ mg}$
Temps d'agitation $t = 2\text{h}$ (pour le CAL) et 1h (pour le GEO)
- Vitesse d'agitation $V_{\text{agi}} = 250 \text{ tours. min}^{-1}$

II.2.6. Effet de la concentration initiale du VM

La concentration joue ainsi un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Dans cette partie, nous avons utilisés les concentrations suivantes : (2, 10, 20, 50, 70, 100 et 200 mg.L^{-1}) et qui sont préparées par dilutions à partir de la solution mère de VM. Le principe de l'expérience est le même.

Les conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH sont :

- Volume de la solution $V = 50\text{mL}$
- Masse d'adsorbant $m_0 = 50\text{mg}$
- Temps d'agitation $t = 2\text{h}$ (pour le CAL) et 1h (pour le GEO)
- Vitesse d'agitation $V_{\text{agi}} = 250 \text{ tours. min}^{-1}$
-

II.2.7.Effet de la température

Pour la variation de la température, nous avons utilisé un incubateur agité de marque **Medline**, qui permet la fixation de la température à la valeur désirée (entre 30 et 45°C).

Les conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH sont :

- Volume de la solution $V = 50\text{ml}$
- Masse d'adsorbant $m_0 = 50\text{mg}$
- $C_0 [\text{VM}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$
- Temps d'agitation $t = 2\text{h}$ (pour le CAL) et 1h (pour le GEO)
- Vitesse d'agitation $V_{\text{agi}} = 250 \text{ tours. min}^{-1}$

II.3.Etude de dégradation photocatalytique de VM

II.3.1.Dispositif photocatalytique utilisé :

Nous avons utilisé un réacteur en quartz et à double parois, d'une capacité de 250 ml, sous une agitation mécanique contrôlable.

L'irradiation est assurée par une lampe ultraviolette (Upland) fixée au-dessus du réacteur. La puissance de la lampe est de 100 W. Le dispositif expérimental est schématisé dans la figure III.4

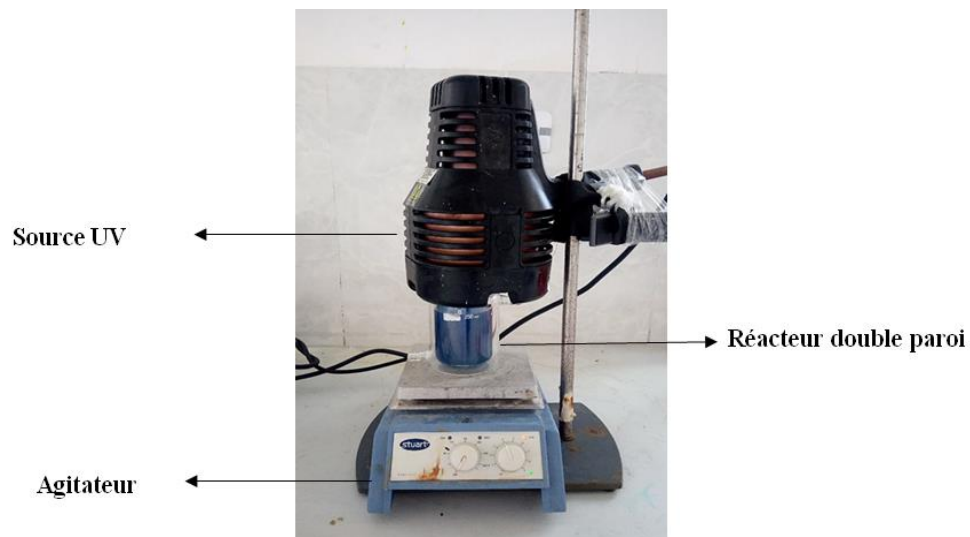


Figure II.2. Schéma du dispositif expérimental utilisé

II.3.2. Etude de la dégradation photocatalytique du VM :

Avant de procéder à l'élimination photocatalytique du VM par le catalyseur CAL15, nous avons d'abord étudié l'effet de la photolyse et de l'adsorption sur le rendement catalytique du catalyseur.

c) Elimination du VM par photolyse

Une photolyse consiste en la dissociation des molécules par l'effet du rayonnement UV, pendant un certain temps et en absence totale de catalyseur pendant 4h.

Les prélèvements obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV/visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$.

d) Activité photocatalytique des catalyseurs :

Nous avons testé l'activité photocatalytique de quelques catalyseurs vis-à-vis de l'élimination du VM afin de choisir celui possédant le meilleur rendement. Il est à signaler que ces catalyseurs sont élaborés à base du CAL et du TiO_2 à plusieurs concentrations par voie sol-gel. Les catalyseurs testés sont : CAL5, CAL10, CAL15 et CAL20.

La technique d'élaboration et de caractérisation de ces catalyseurs ne fait pas l'objet de la présente étude.

- **CAL15**

Le catalyseur utilisé dans cette étude est un matériau élaboré par la méthode Sol-Gel en utilisant l'isopropoxyde de titane qui a été incorporé dans un matériau naturel riche en calcite et qui contient une fraction argileuse de type attapulgite.

Le catalyseur contient 15% de titane en masse et nommé le CAL15.

II.3.3. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique du VM

II.3.3.1. Cinétique de dégradation de VM par CAL15

La dégradation du VM par photocatalyse s'est déroulée en utilisant une solution de VM à une concentration de $C_0 [\text{VM}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ du polluant. La concentration initiale de la suspension Avant d'allumer la lampe UV, la suspension est maintenue en agitation pendant 1h. Cette étape est réalisée pour évaluer la contribution de l'adsorption dans l'élimination du VM.

Des prélèvements sont effectués à intervalles de 30 mn. Les échantillons prélevés sont centrifugés à 6000 tpm puis analysés par Spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$).

II.3.3.2. Influence de la masse du catalyseur :

Dans les processus photocatalytiques, la masse du catalyseur utilisée est un paramètre important pouvant affecter le taux de dégradation. Nous avons étudié l'influence de la masse en faisant varier la quantité de catalyseur mise en réaction.

Les masses étudiées sont $m_0 = (25, 50, 100, 200, 300) \text{ mg}$

II.3.3.3. Influence de la concentration initiale de VM :

L'influence de la concentration initiale du VM sur le processus photocatalytique est un aspect important de l'étude. Pour cela, nous avons réalisé une série d'expériences dans lesquelles nous avons fait varier la concentration du colorant. Les concentrations étudiées sont $C_0 = (10, 50, 100, 200) \text{ mg.L}^{-1}$.

II.3.3.4. Influence du pH de la solution :

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique de colorant a été étudié dans une gamme comprise entre 3 et 8. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque WTW série Inonab. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique H_2SO_4 (0.1M) ou le NaOH (0.1M)

II.3.3.5. Effet de la puissance des UV de la lampe utilisée :

Pour cette étude, deux expériences ont été réalisées en parallèle, dans les mêmes conditions opératoires et en présence de deux lampes UV à différentes puissances (24 et 100 W).

Le test est effectué sur des solutions de VM avec les conditions suivantes :

- Volumes de la solution : 200 mL
- Concentration du VM à éliminer: 50 mg.L^{-1} .
- Masse de catalyseur : 0,1g.
- pH =3

Nous mentionnons que les valeurs utilisés sont les paramètres optimaux obtenus par l'optimisation de la masse du catalyseur, le pH de la solution et la concentration du milieu.

II.3.3.6.Effet de l'irradiation solaire

Une expérience de photocatalyse sous les rayonnements solaires a été réalisée, en utilisant les mêmes conditions opératoires.

Ces conditions sont :

- Volumes de la solution : 200 mL
- Concentration du VM à éliminer : 50 mg.L⁻¹
- Masse de catalyseur : 0,1g.
- pH =3



Figure II.3 : Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation du VM sous irradiation solaire

II.4. Influence de la nature de l'eau contaminée par le VM (eau de mer et eau de rejet)

II.4.1 Application du procédé sur un rejet réel (rejet aquacole) :

La pisciculture est l'une des activités exercée par le centre de recherche CNRDPA. C'est une technique d'élevage des poissons en eau douce, saumâtres ou salées par une production

intensive dans un bassin artificiel ou étang, dans lequel les poissons se nourrissent complètement ou partiellement à partir de la production biologique du milieu agricole et animal.

c) Sur rejet aquacole RA

Dans le but de traiter l'eau polluée pour qu'elle soit réutilisable, nous avons appliqué notre procédé photocatalytique sur un rejet piscicole.

d) Sur eau de mer EM

Une autre expérience a été réalisée sur une eau salée (eau de mer) pour évaluer l'influence de la salinité sur le rendement photocatalytique du procédé.

L'eau de mer utilisée est une eau filtrée et stérilisée que la ferme marine du CNRDPA utilise dans l'élevage des espèces marines.

Les caractéristiques physicochimiques et les paramètres analysés pour les deux matrices (ER et EM) sont regroupés dans le tableau II.2 suivant :

Tableau II.2 : les paramètres physico-chimique analysés

Paramètre	Unité	Méthode d'analyse
pH	-	pH-mètre
Conductivité (Cd)	ms/cm	Multi-paramètres
Salinité	(mg.L ⁻¹)	Multi-paramètres
Température	°C	Multi-paramètres
NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	(mg.L ⁻¹)	Spectrophotomètre UV-visible
Matière en suspension (MES)	(mg.L ⁻¹)	Spectrophotomètre UV-visible
Oxygène dissous O ₂	mg/m ³	Multi-paramètres

II.5. Etude de toxicité des échantillons traités du VM sur Artémia Salina

Les tests d'écotoxicité ont pour objet d'évaluer le degré de sensibilité (ou de résistance) à tel ou tel polluant toxique chez les diverses espèces animales ou végétales. En pratique, on cherche à déterminer les différentes formes de toxicité : par contact, par inhalation ou par ingestion et une évaluation quantitative de leurs principaux effets létaux ou sublétaux.

II.5.1. Utilisation de l'artémia salina pour les tests toxicologiques

Artémia est l'un des organismes les plus disponibles pour les essais d'écotoxicité en raison de la rapidité des réalisations de ses tests, sa disponibilité et du faible coût des essais à base d'Artémia.

II.5.2. Source de l'artémia utilisée

L'artémia utilisée est disponible au niveau de la division de recherche Aquaculture du CNRDPA. Elle est utilisée pour nourrir le poisson d'élevage.

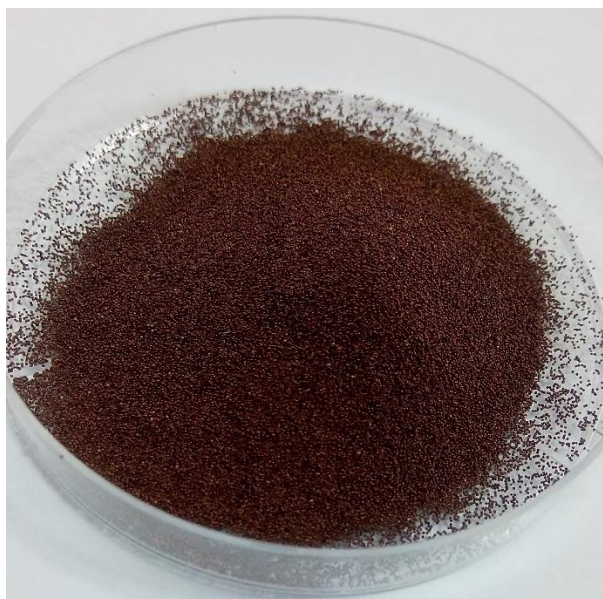


Figure II.4 : Photo numérique montrant les Cystes de l'artémia utilisés dans cette étude

Classification et Systématique :

- Règne : Animal
- Embranchement : Arthropodes
- Sous embranchement : Crustacés
- Classe : Branchiopodes
- Ordre : Anostraca
- Famille : Artemiidae

II.5.3.Préparation du test :

a. Incubation des cystes :

Pour leurs incubation, les cystes d'Artémia testés au cours de cette expérimentation sont introduits dans un flacon de 2000 mL, à raison d'1g de cystes par litre d'eau de mer. L'incubation est effectuée pendant 24 heures sous des conditions standards : eau de mer saturée en oxygène dissous avec l'utilisation d'un aérateur qui permet le brassage du contenu de la bouteille, la température est fixée à 25°C grâce à un thermostat, la salinité, et sous un éclairage de 100 lux.

b. Paramètres de culture :

Les paramètres optimaux nécessaires à l'éclosion des nauplii de l'Artémia sont :

- Température du milieu : il est préférable de la maintenir entre 25 et 30 °C ; si ce paramètre n'est pas respecté le métabolisme du cyste est stoppé de façon irréversible.
- salinité : favorable entre 20 et 25 g.L⁻¹
- Aération : permet d'homogénéiser le milieu et de favoriser l'éclosion.
- Eclairage : une lumière artificielle continue favorise un meilleur rendement
- pH = 8 (de l'eau de mer).

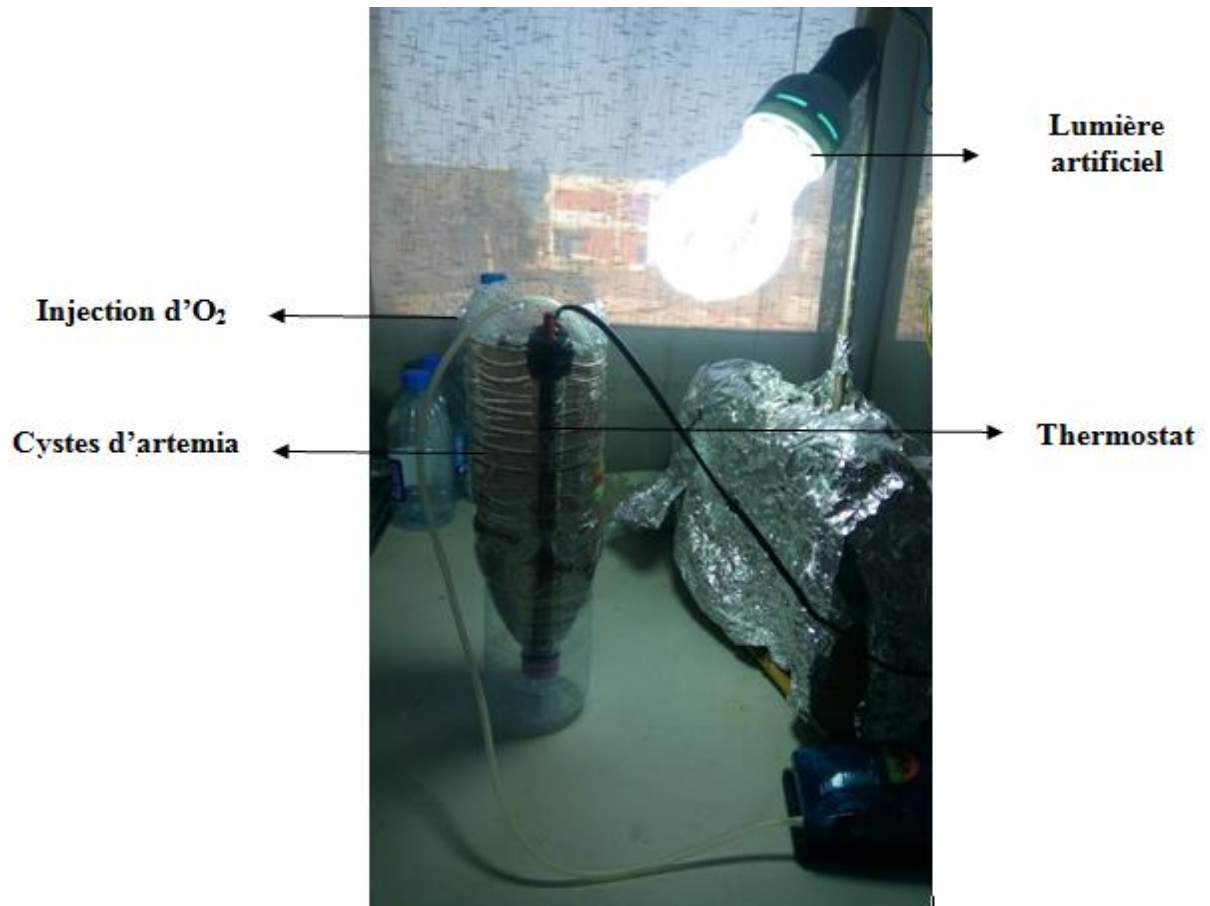


Figure II.5. Dispositif d'incubation des cystes d'*Artemia Salina*

c. Eclosion des nauplii

Les jeunes larves sont ainsi obtenues au bout de 24 heures. La collecte de ces jeunes individus se fait à l'aide d'une source lumineuse, il suffit donc de les recueillir pour l'étude du test de toxicité.

II.5.4. Réalisation du test :

Les tests d'écotoxicologie sont effectués dans le but de déterminer la concentration létale DL50 qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné. Le test est appliqué sur des nauplius du deuxième stade.

Le protocole appliqué est le suivant :

- 1- Préparation d'une large gamme de concentrations (2, 5, 7, 10, 20,50 et 100 mg.L⁻¹ du VM avant traitement photocatalytique) pour évaluer la toxicité de la molécule mère VM.
- 2- On passe ensuite à tester les sous-produits de dégradation du VM après le traitement photocatalytique du VM. Ceci est réalisé en utilisant les échantillons issus des prélèvements pendant la cinétique de dégradation par irradiation UV de la lampe et les UV solaire.

Les solutions à tester sont ajoutées dans des boites de pétri d'un diamètre de 60 mm avec un volume de 5 mL. Le volume est ensuite ajusté à 5 mL avec de l'eau de mer.

A l'aide d'une pipette Pasteur dix (10) individus d'artémia (âgé de 24h) sont transférées dans chaque boite pétrie. Pour chaque concentration trois (03) répliques sont préparés, ainsi que pour la solution témoin. (Le 1^{er} témoin : 10 mL eau de mer, 2^{ème} témoin : 5 mL eau de mer + 5 mL eau distillée)

- 1^{ère} lecture est réalisée après 24h
- 2^{ème} lecture après 48h



Figure II.6.Photos numérique montrant les boîtes de pétri et la loupe utilisée pour la vérification des mortalités des nauplii

II.5.5.Lecture des résultats

Après 24, heures, on compte le nombre des individus morts dans les boites tests et le témoin ; delà on peut définir la concentration de dose de létale DL50. Une 2^{ème} lecture est réalisée dans le même principe après 48 heures.

Les nauplius sont considérées immobiles si elles ne bougent plus.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré aux différents résultats obtenus lors de notre étude dont l'objectif est d'utiliser deux procédés épuratoires des eaux contaminées par le vert de malachite VM. Ces procédés sont l'adsorption et la photocatalyse hétérogène.

En premier lieu, nous avons étudié l'adsorption du VM sur deux adsorbants de natures différentes : un matériau naturel à base de calcite et de palygorskite (une argile fibreuse de nature attapulgite), et un géocomposite à base d'argile montmorillonite et un charbon actif à base de noyaux d'olives

En deuxième lieu, nous avons appliqué la photocatalyse dans le processus de dégradation des molécules de VM.

Et en dernier lieu, nous avons étudié la toxicité du VM et de ses dérivés vis-à-vis d'une espèce aquatique microscopique qui est l'*Artémia Salina*.

Pour les deux procédés étudiés, plusieurs paramètres sont étudiés comme la masse de matériaux, le pH et la concentration en polluant à traiter. Le but étant de déterminer les conditions optimales de dégradation des molécules du VM en solution aqueuse.

III.1. Détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption du VM :

Le dosage du colorant VM par spectrophotométrie UV-Vis. S'avère nécessaire afin de suivre l'évolution de sa concentration avec le temps et de déterminer l'efficacité du traitement envisagé. Dans ce contexte, un balayage spectral est effectué en premier lieu pour des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. La concentration initiale du colorant choisie dans cette étude est C_0

$$(C_0 = [VM] = 50 \text{ mg.L}^{-1}).$$

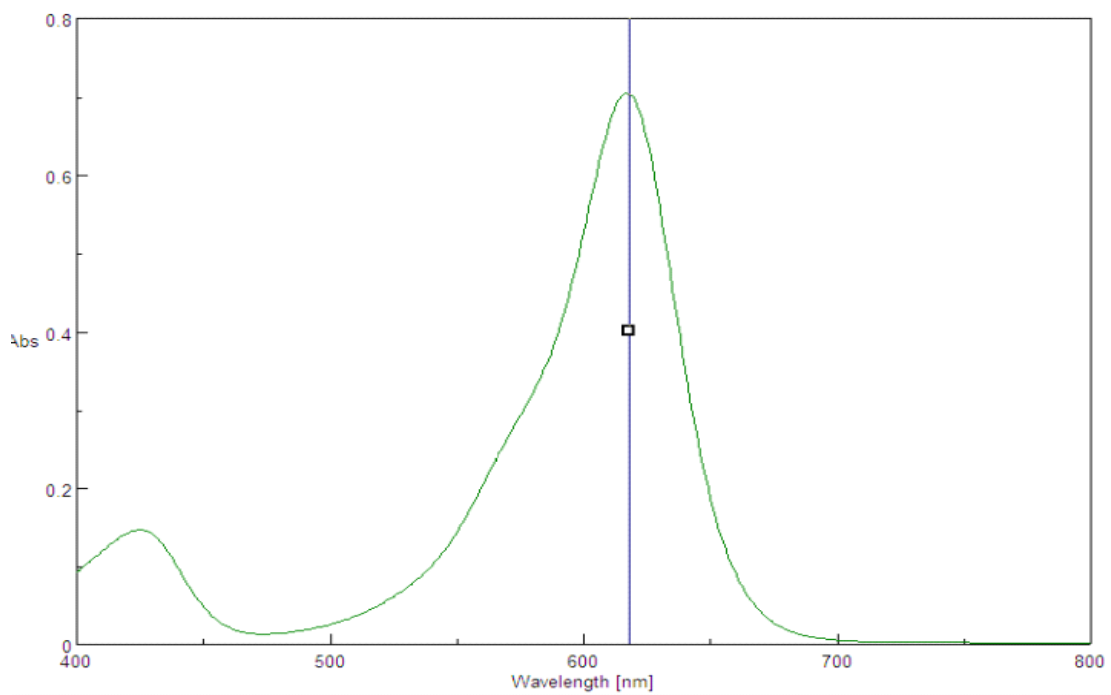


Figure III.1 : Spectre montrant les bandes d'absorption (λ_{\max} et λ_{\min}) du VM dans le domaine du visible.

Les résultats donnés montrent que le spectre d'absorption de la molécule de VM présente un maximum d'absorption à $\lambda_{\max} = 618$ nm. Cette valeur sera prise dans la suite de l'étude comme étant la longueur d'onde maximale d'absorption λ_{\max} .

III.2. Courbe d'étalonnage :

L'étalonnage du VM est réalisé avec des concentrations en soluté variant dans la gamme de concentration de 2, 5, 10, 20,30 et 50 mg.L⁻¹ et à $\lambda_{\max} = 618$ nm.

Après avoir mesuré l'absorbance de chaque étalon, nous avons tracé la courbe Abs = f(C), que nous représentons sur la Figure III.2.

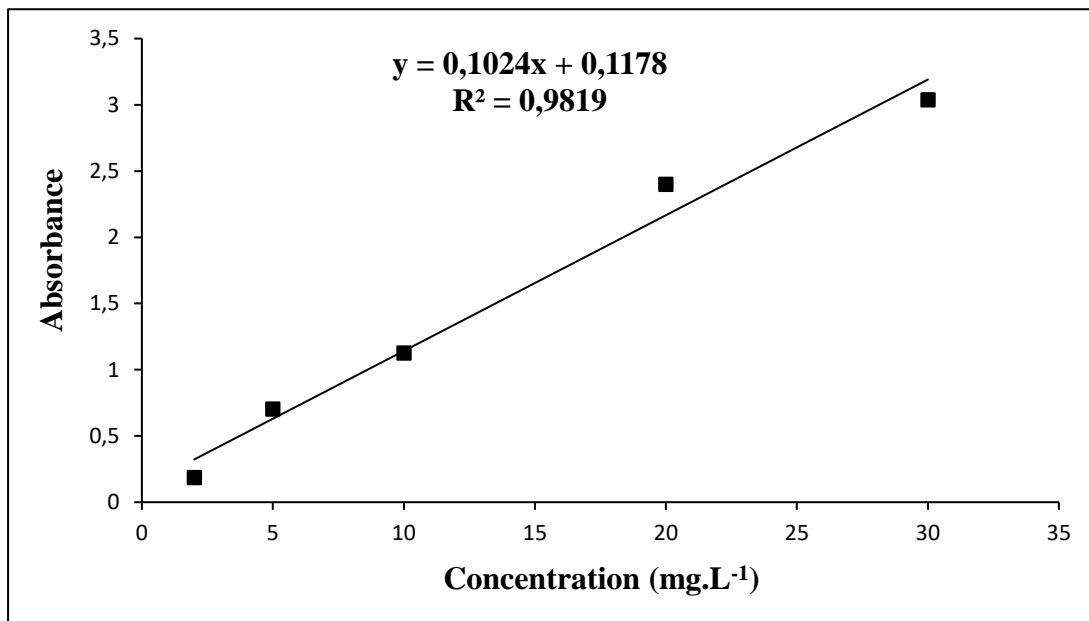


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de VM.

Les données expérimentales indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination très satisfaisant égal à 0,9819. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations inconnues du polluant.

III.3. Etude de l'adsorption du vert malachite

Comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé est consacré en partie à l'étude sur l'adsorption du vert de malachite comme polluant organique modèle. Cette étude expérimentale a été menée en examinant les effets de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, ainsi que la détermination des cinétiques d'adsorption.

Les paramètres étudiés sont : le temps de contact, la masse d'adsorbant, la concentration initiale de la molécule étudiée, le pH de milieu, la température et enfin la vitesse d'agitation.

III.3.1.1. Cinétiques d'adsorption :

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption.

Les cinétiques des réactions ont été réalisées pour différents temps de contact (allant de 5 min à 4 h), afin de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention de l'état de pseudo-équilibre de fixation de colorant sur un support, donnant l'évolution de Q_e (mg.g^{-1}) en fonction du temps

$$Q_e = f(t).$$

Où

Q_e : représente la quantité fixée du VM.

Les résultats de l'évaluation de la quantité de colorant éliminé en fonction du temps de contact sont représentés par les courbes de la Figure III.3 suivante.

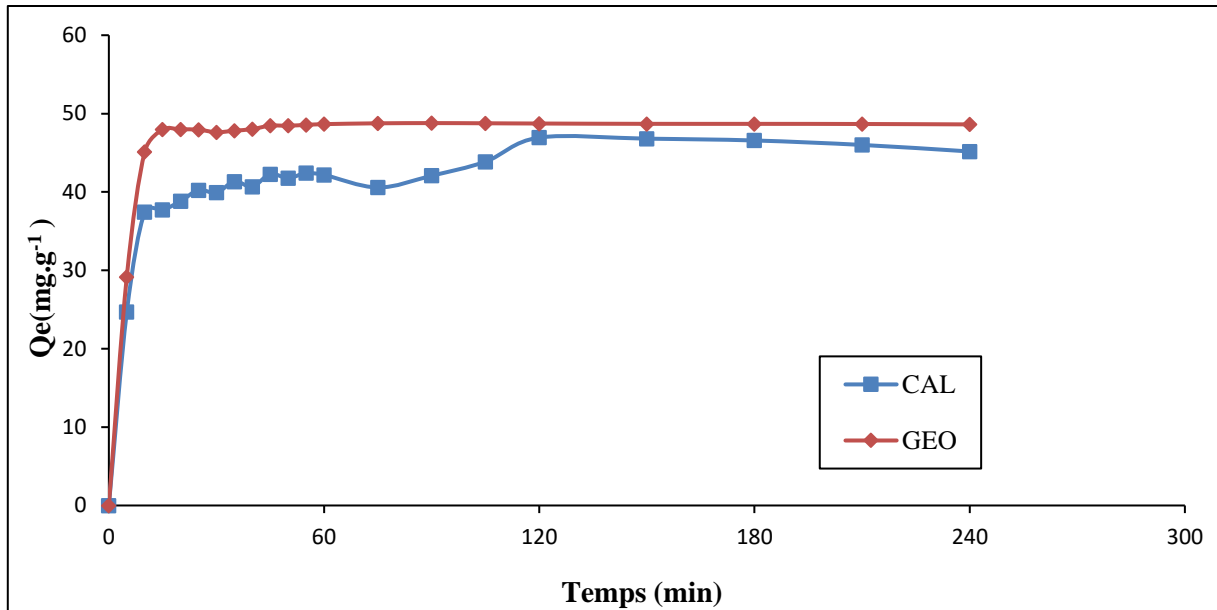


Figure III.3 : Evaluation de la quantité de colorant éliminé en fonction du temps de contact ($C_0=50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m = 50 \text{ mg}$, $\text{pH} = 4.74$, $T= 25^\circ\text{C}$)

Pour les deux matériaux étudiés, ces courbes montrent globalement que la quantité adsorbée du VM augmente rapidement avec le temps d'agitation pour atteindre un état d'équilibre aux alentours de 25 min. Au-delà de ce temps nous obtenons un état de pseudo-équilibre traduit par la formation de plateaux.

Pour s'assurer de l'état d'équilibre du système, nous avons pris les temps d'équilibre suivants :

- 1 heure pour le CAL,
- 2 heures pour le GEO.

III.3.1.2. Effet de la masse

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons mené une série d'expériences pour lesquelles différentes masses d'adsorbant sont choisies : 25, 50, 70, 100, 200 et 500 mg.

Les résultats correspondants obtenus sont montrés sur la Figure III.4.

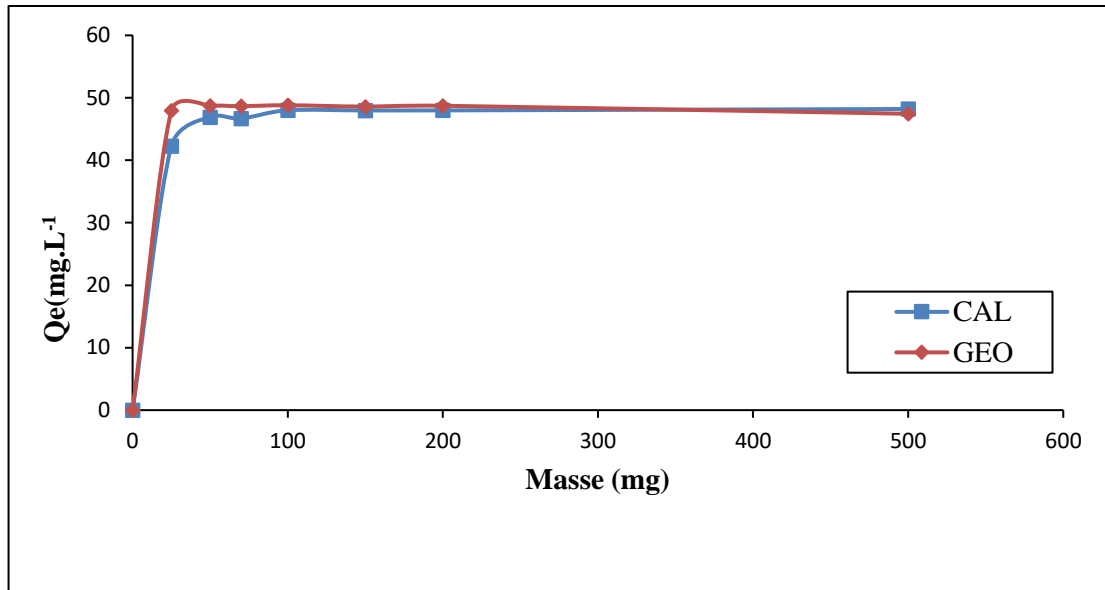


Figure III.4 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du VM
($C_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.71$, $T = 25^\circ\text{C}$)

La Figure III.4 montre que l'adsorption du VM augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente dans le milieu réactionnel.

La masse optimale pour laquelle nous avons obtenu la meilleure élimination du VM est de 70 mg pour CAL et de 40 mg pour GEO. Au-delà de ces valeurs, nous obtenons des paliers de saturation, indiquant par-là que tous les sites et les pores sont occupés par les molécules de VM.

III.3.1.3. Effet de la concentration initiale du colorant :

L'effet de la concentration a été étudié en utilisant les concentrations suivantes : 2, 10, 20, 50, 70, 100 et 200 mg.L⁻¹). Les résultats correspondants sont représentés ci-dessous sur la figure III.5.

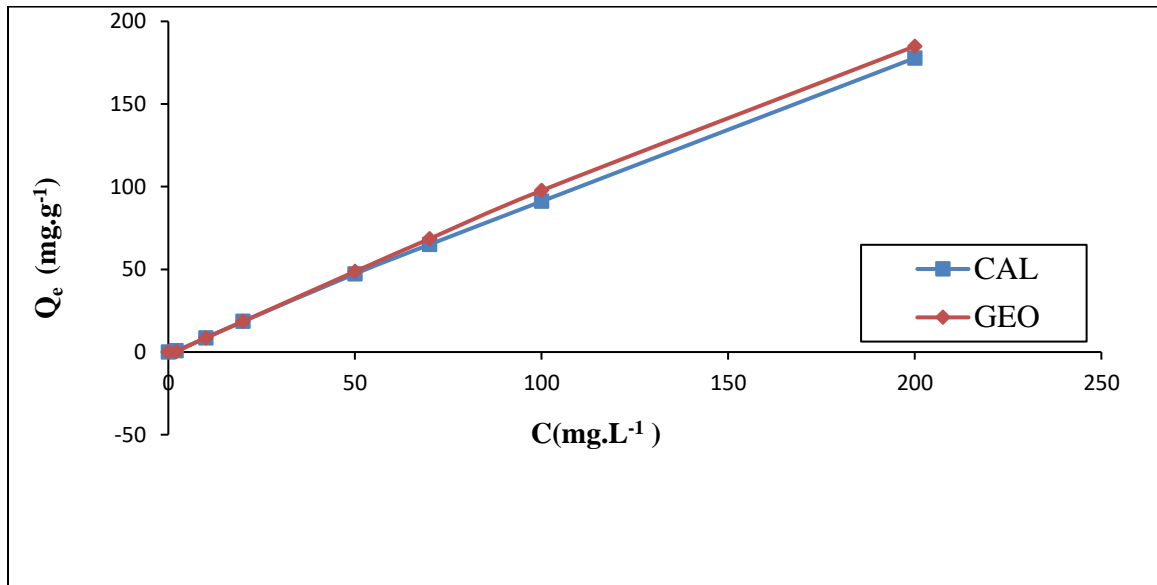


Figure III.5 : Effet de la concentration initiale du VM

(m = 50 mg, V = 50 mL, pH = 4.68, T = 25 °C)

Pour les deux adsorbants, les courbes montrent que les rendements d'adsorption du VM augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbât. À concentration élevée (C_0 [VM] = 200 mg.L⁻¹), la quantité Q_e du VM éliminé est de l'ordre de 178 mg.g⁻¹ pour le CAL et 185 mg.g⁻¹ pour le GEO.

III.3.1.4. Effet du pH de la solution :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [1].

Pour étudier l'effet du pH de l'adsorbant sur l'adsorption du vert malachite, nous avons varié le pH du milieu dans la gamme suivante : 3, 5, 7, 8 et 10.

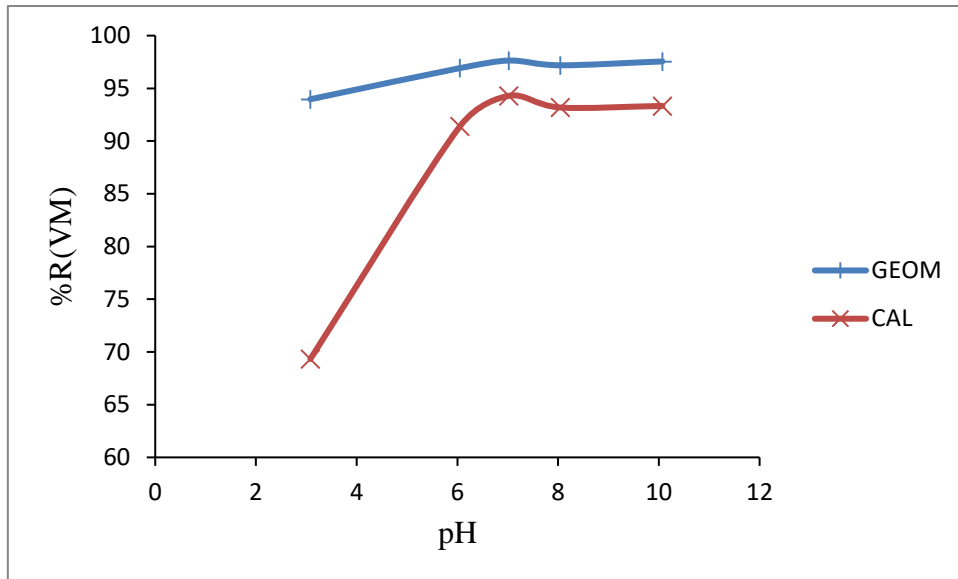


Figure III.6 : Effet du pH sur l'adsorption du VM.
($C = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 50 \text{ mg}$, $V = 50 \text{ mL}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Ces courbes permettent de tirer les conclusions suivantes :

- les rendements d'adsorption du VM par le CAL augmentent avec l'augmentation du pH du milieu jusqu'à $\text{pH} = 7$, au-delà de cette valeur nous obtenons un palier de saturation.
- les rendements d'adsorption du VM par le GEO augmentent dans le même sens que le pH du milieu.
- Les meilleurs rendements sont enregistrés à $\text{pH} = 10$ (pour la matrice GEO avec une rétention de l'ordre de 48 mg.g^{-1}) et à $\text{pH} = 7$ (pour CAL avec une adsorption 47 mg.g^{-1}).

III.3.1.5. Effet de la température :

L'influence de la température sur la capacité d'adsorption a été également étudiée afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption. L'étude a été menée en variant la température dans la gamme suivante : 25, 30, 40 et 45 °C.

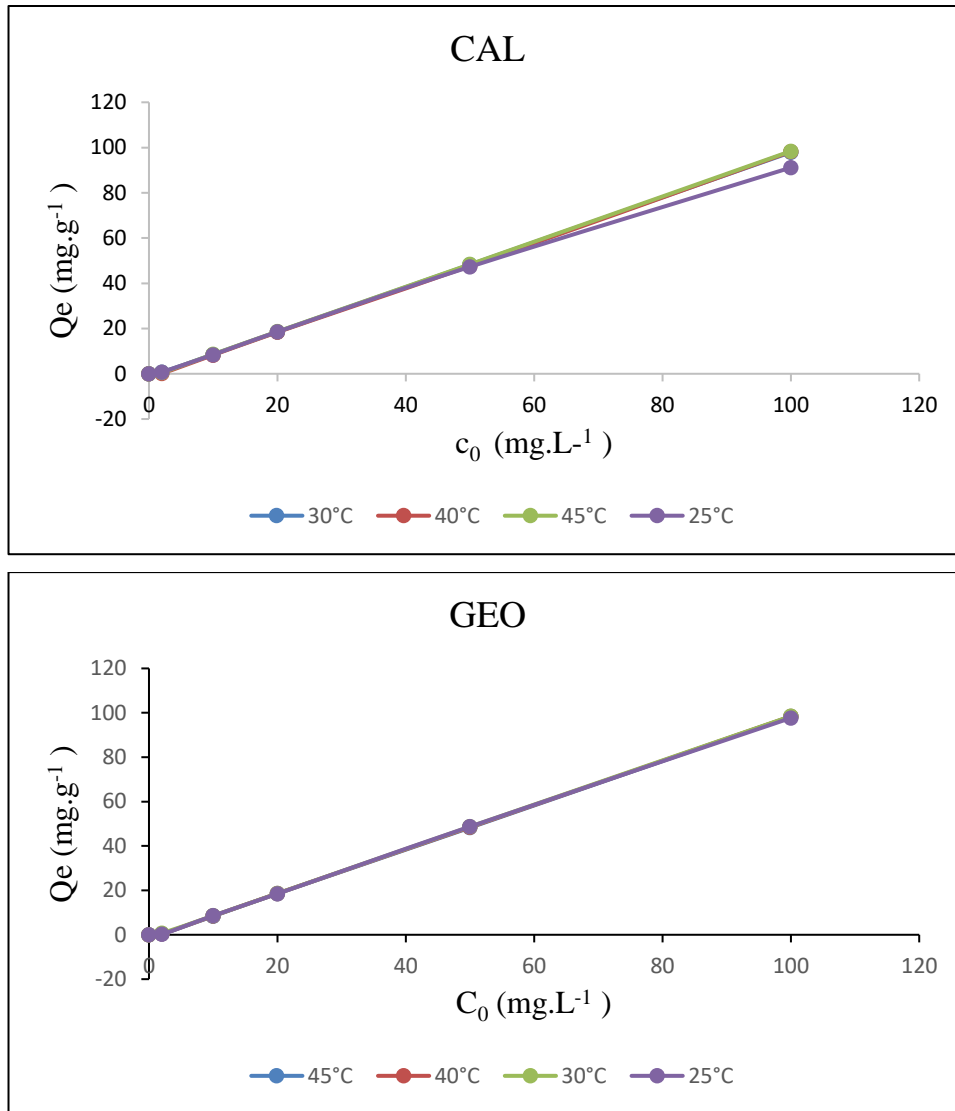


Figure III.7 : Effet de la température sur l'adsorption du VM en fonction de la concentration initiale du VM ($m = 50$ mg, $V = 50$ mL, $pH = 4.70$)

D'après les courbes illustrées sur la figure, on remarque :

A $T = 25$ et 45°C , le rendement d'élimination est de l'ordre :

- 94,54 % et 95 % respectivement (à $C_0 = 50$ mg.L⁻¹), pour le CAL et
- 96,49 % et 97,20 % respectivement (à $C_0 = 50$ mg.L⁻¹), pour le GEO.

D'après ces résultats, on conclue que le changement de température n'affecte pas l'efficacité de l'adsorption de ce colorant.

III.3.1.6. Effet de vitesse d'agitation :

Dans ce paramètre, nous avons varié la vitesse de l'agitation dans l'intervalle de vitesse suivant : [100, 150, 200, 250 et 270 tours.min⁻¹]. Les résultats correspondants sont présentés sous forme de courbes exprimant la quantité éliminée en fonction de la vitesse d'agitation (Figure III.8).

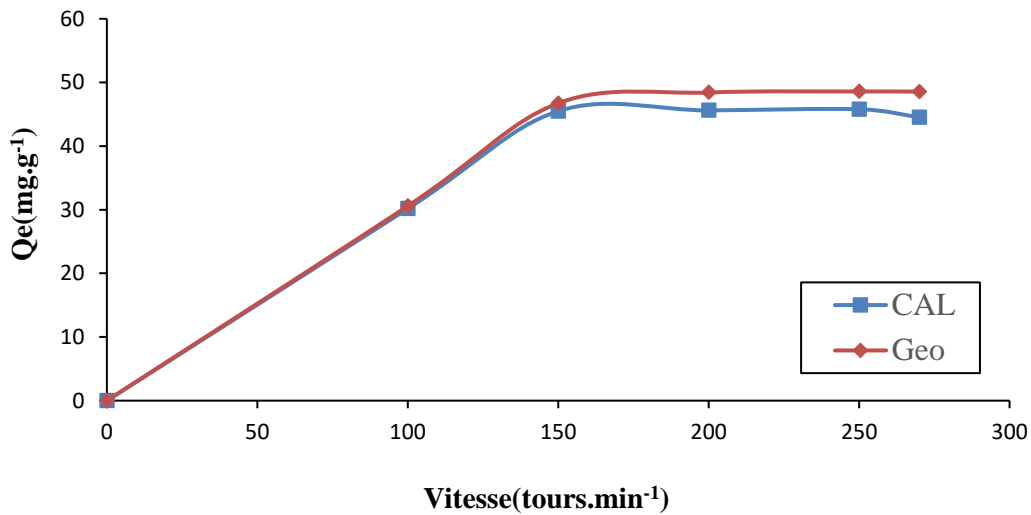


Figure III.8 : Effet d'agitation sur l'adsorption du VM.

(C = 50m g.L⁻¹, m = 50 mg, V = 50 mL, pH = 4.76, T = 25°C)

Ces courbes qui sont de mêmes allures indiquent que les quantités éliminées par les deux adsorbants CAL et GEO augmentent avec l'augmentation de l'agitation jusqu'à un maximum de 150 tours.min⁻¹. Au-delà de cette valeur, l'adsorption se stabilise et un palier de saturation est clairement observé.

III.4. Etude de la photodégradation du vert malachite

III.4.1. Activité photocatalytique des différents matériaux :

Dans la perspective d'examiner l'efficacité du phénomène photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans qu'elle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du colorant choisi (VM).

Pour cet effet, nous avons effectué une étude préliminaire pour, non seulement, de vérifier la part de la photolyse directe sur l'élimination du VM (sous irradiation directe en absence du catalyseur), mais aussi, pour mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation du colorant étudié par photocatalyse et s'assurer donc que la diminution de la coloration résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur la surface du catalyseur.

Nous avons commencé chaque étude par des tests d'adsorption du VM à l'obscurité sans irradiations lumineuses avec un temps de contact fixé à 1h.

Ces différents tests nous ont permis de choisir le CAL comme meilleur catalyseur. A noter que l'étude de l'activité des matériaux déjà élaborés ont fait l'objet d'autres études.

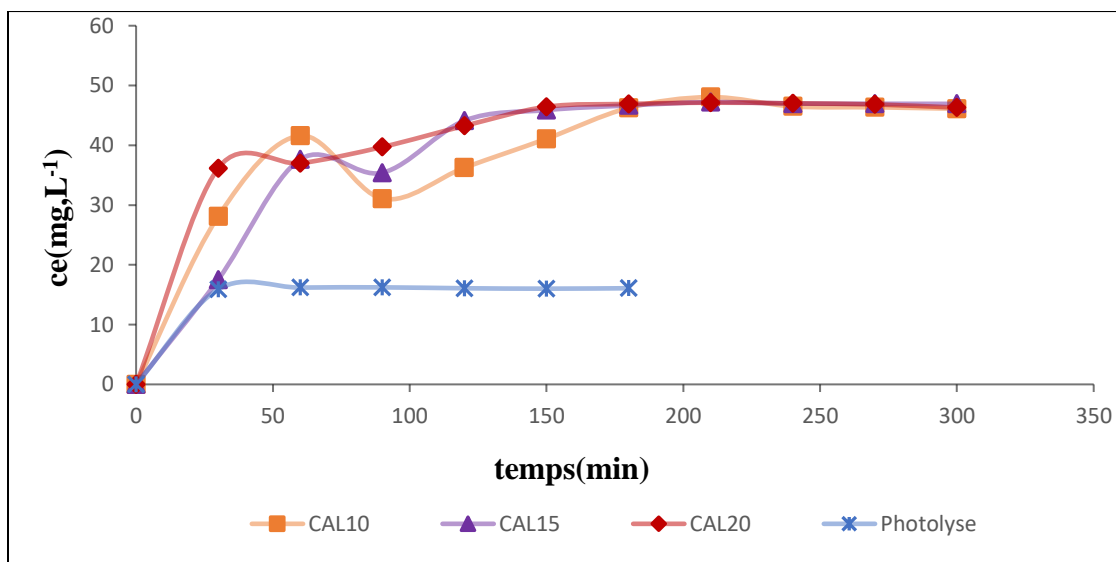


Figure III.9 : Cinétiques de dégradation du VM en absence et en présence des différents photocatalyseurs. ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m_0 = 100 \text{ mg}$, $\text{pH} = 4.78$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Les résultats obtenus confirment que la décoloration en absence du catalyseur est négligeable. En effet, la diminution de la concentration du VM après 3 heures d'irradiation est de 15% ce qui confirme que la photolyse seule n'affecte pas réellement la dégradation du VM.

Le suivi du taux d'adsorption en fonction du temps de contact du substrat avec le catalyseur a permis de vérifier qu'au bout de 30 min, l'équilibre est atteint avec un taux d'adsorption de 30% pour le CAL15. Ce rendement est nettement amélioré avec plus de 92% d'élimination de VM sous irradiations UV pendant les 4 heures qui suivent cette étape.

Le meilleur rendement obtenu est celui du CAL15. Pour cela nous allons l'utiliser pour le reste de l'étude.

III.4.2. Facteurs influençant la photodégradation de VM :

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique du VM en présence d'un catalyseur composé principalement de la calcite/attapulgite qu'a été modifié avec une quantité de 15% de TiO_2 en masse., nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation du colorant étudié.

Ces paramètres sont : la masse du photocatalyseur, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, l'effet lumineuse de lampe UV et la nature de l'eau à traiter (eau de rejet et eau de mer).

III.4.2.1. Effet de la masse du catalyseur :

Dans les processus photocatalytiques, la masse du photocatalyseur utilisée est un paramètre important pouvant affecter le taux de dégradation.

Pour déterminer la masse optimale nécessaire du photocatalyseur CAL15 dans la dégradation du VM, une série d'expériences ont été réalisées dont tous les paramètres ont été maintenus identiques, en faisant varier la masse du catalyseur (allant de 0,025 à 0,3g) pour un volume de 200 mL de solution.

Les résultats correspondants obtenus sont présentés dans la figure III.10

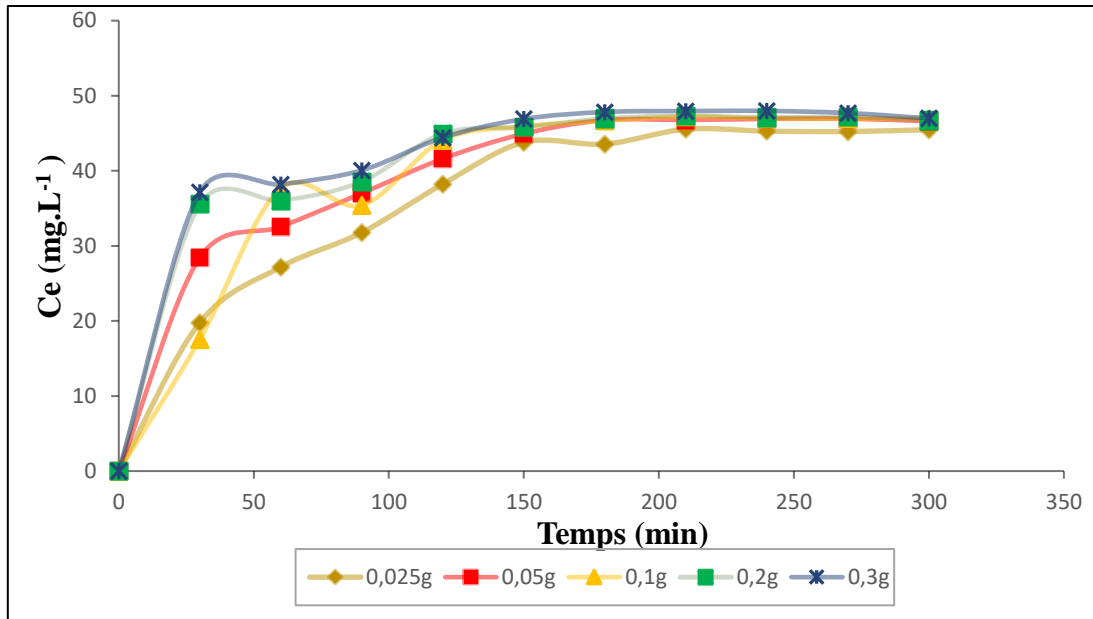


Figure III.10 : Etude de l'influence de la masse du catalyseur sur la dégradation du VM.

($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.78$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

De ces résultats, il apparaît que le taux de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur. Les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus avec une masse de 0,1 g/L de catalyseur pour laquelle un rendement de dégradation de 94 % est atteint après 4 h d'irradiation. Cette valeur sera maintenue constante pour le reste des manipulations.

III.4.2.2. Effet de la concentration initiale du polluant :

L'influence de la concentration initiale du VM sur le processus photocatalytique est un aspect important de l'étude. Pour cela, nous avons réalisé quatre expériences avec des concentrations initiales en VM comprises entre 10 et 200 mg.L^{-1} en gardant les autres paramètres constants.

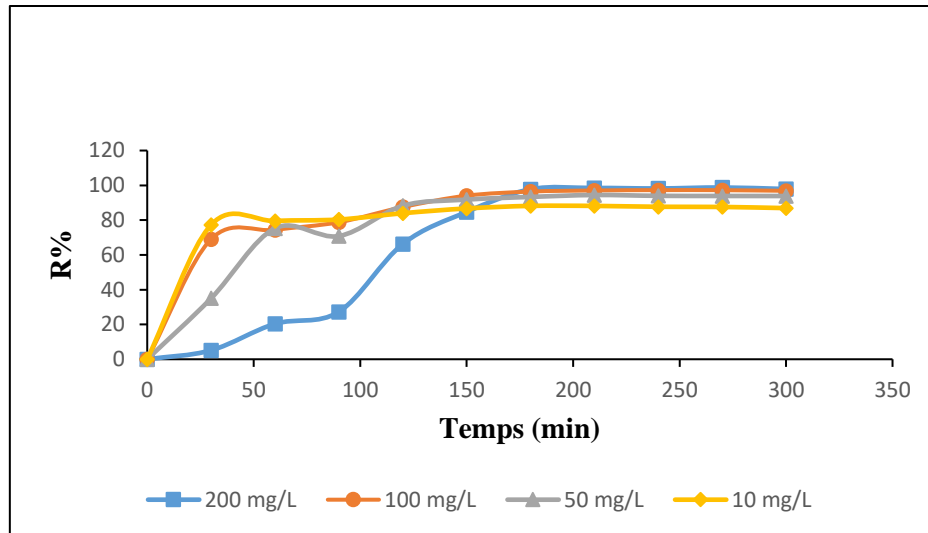


Figure III.11 : Effet de la concentration initiale sur le taux de la photodégradation du VM.

($m_0 = 100$ mg, $\text{pH} = 4.78$, $T = 25$ °C)

Les résultats obtenus montrent, qu'une fois le procédé photocatalyse est lancé, après une heure d'adsorption, le taux de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à 97% après seulement 4 heures d'irradiations UV (dans le cas de $C = 200$ mg.L⁻¹).

Plusieurs auteurs ont rapporté que l'élimination du colorant par l'oxyde de titane TiO₂ augmente avec l'augmentation de la concentration de colorant jusqu'à valeur optimale [81].

Dans notre étude, la concentration optimale maintenue constante (50 mg.L⁻¹) dans la suite de ce travail a permis d'avoir un rendement de 93% au bout de 4h d'irradiation.

II.4.2.3. Effet du pH sur la photodégradation du VM :

Le pH est un facteur chimique qui influe de façon générale divers procédés d'épuration. Dans le cas de l'activité photocatalytique, l'analyse de son effet est importante afin d'évaluer l'efficacité du traitement dans le cas d'une eau chargée en polluant organique.

Pour ce faire, l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du VM a été étudié dans une gamme comprise entre 3 et 10.

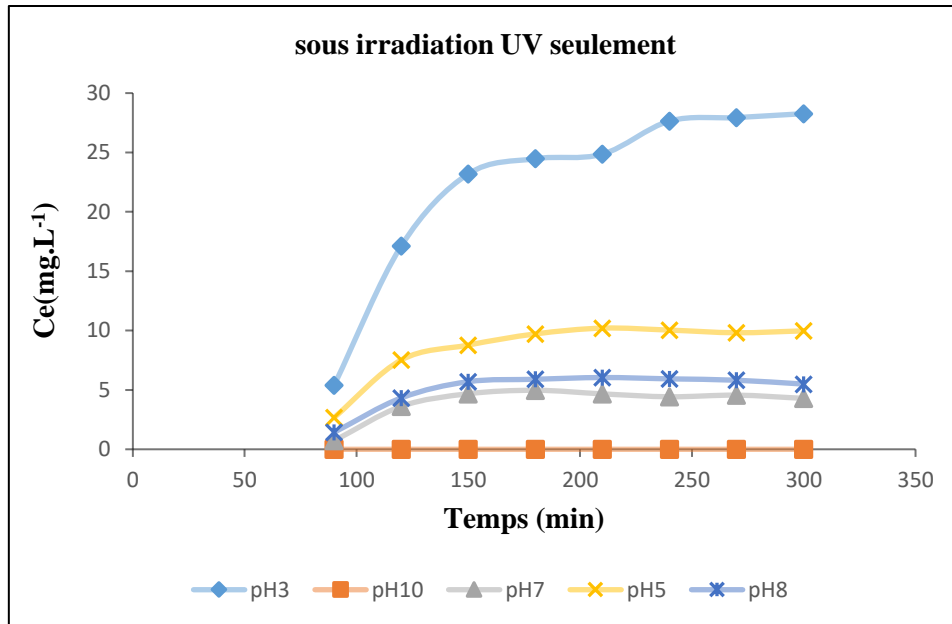


Figure III.12 : Cinétiques de photodégradation du colorant VM à différents pH.
($C_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$, $m_0 = 100\text{ mg}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

De cette figure, il apparaît que le taux de dégradation du VM diminue avec l'augmentation du pH. Donc, il est remarquable que le procédé de dégradation du colorant soit plus efficace à pH acide qu'à pH basique. La meilleure dégradation a été obtenue en milieu acide avec un pH de 3. C'est pourquoi cette valeur est maintenue constante pour la suite de l'expérimentation.

III.4.2.4. Effet lumineuse :

Dans cette partie, nous avons tentés de mener des essais de photodégradation du VM en présence de la lumière solaire. Cette expérience a été réalisée sous les rayonnements solaires, en utilisant les conditions opératoires optimales.

Aussi et afin de tester l'effet de la puissance de la lampe UV, deux expériences ont été réalisées en parallèle en présence de deux lampes UV avec différentes puissances (24 et 100 w), en gardant toujours les mêmes conditions opérationnelles.



Figure III.13 : Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation du VM sous irradiation solaire

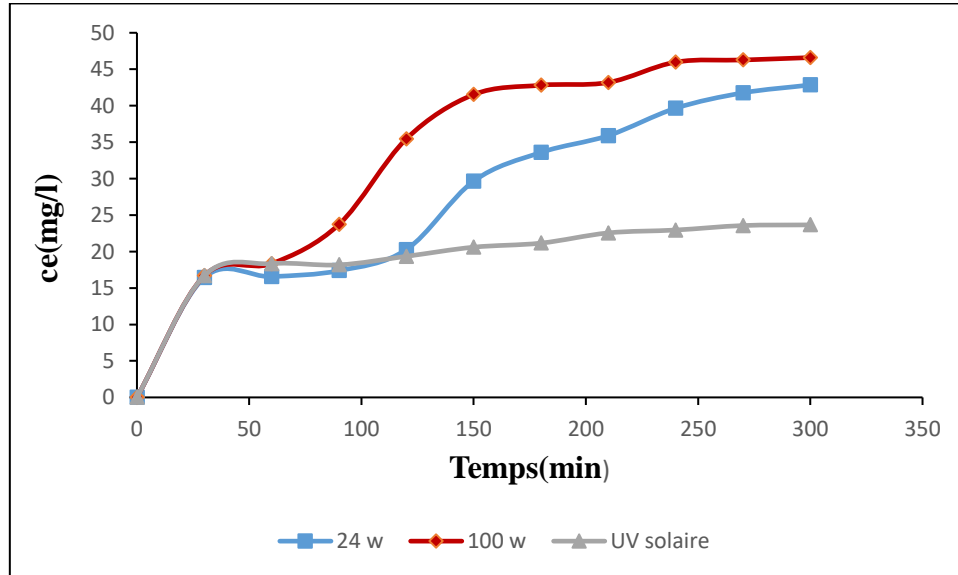


Figure III.14 : Cinétique de dégradation du VM sous irradiation solaire et UV.
 ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m_0 = 100 \text{ mg}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Les cinétiques de photodégradation du VM données sur la Figure III.14 montrent que la réaction sous irradiation UV est beaucoup plus efficace que celle sous irradiation solaire.

Des taux de d'élimination de 67 et 85% sont obtenus respectivement par les lampes de 24 et 100 W sous un temps d'irradiation UV de 2 heures alors qu'il est seulement 42 % sous irradiation solaire. ; Ceci est probablement dû à la photoactivité du catalyseur utilisé qui semble plus intense sous UV que sous le rayonnement solaire.

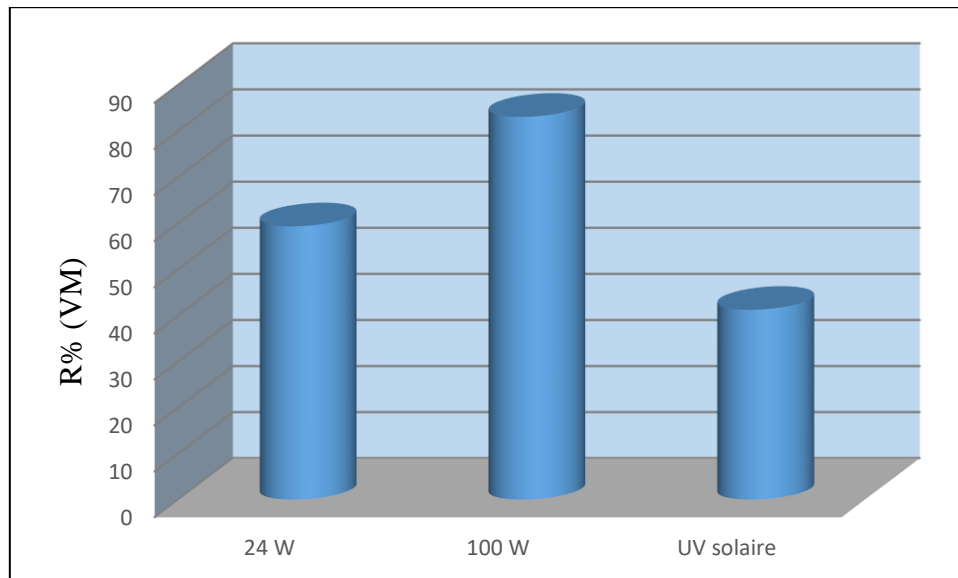


Figure III.15. Histogrammes montrant les rendements d'élimination du VM, obtenus sous irradiations solaire et UV.

III.5. Application du traitement photocatalytique sur un rejet réel et sur eau de mer

Dans cette partie, nous avons étudié l'efficacité du procédé photocatalytique sur l'eau de mer (pris au niveau de la ferme marine du centre CNRDPA) et un rejet réel (pris d'un bassin d'élevage au centre CNRDPA).

III.5.1. Traitement de rejet :

Comme le montre la photographie de la Figure III.16, le prélèvement a été réalisé au niveau de la division d'aquaculture de CNRDPA, le 17 avril 2019.



Figure III.16 : Photo numérique montrant le bassin d'élevage

Avant de procéder au traitement du rejet, nous avons analysé quelques paramètres d'eau usée avant et après traitement pour pouvoir évaluer la performance épuratoire du procédé appliqué.

Le Tableau III.1 ci-dessous présente les paramètres physicochimiques du rejet analysé (avant et après traitement).

Tableau III.1 : Caractéristiques physicochimiques du rejet avant et après traitement

Rejet paramètre		Rejet		
		Brut	Avant traitement (Contaminé avec VM)	Après traitement (Contaminé avec VM)
pH	-	8.8	8.21	8.82
T	°C	20.5	18	20.9
Salinité	(mg.L ⁻¹)	0.7	0.4	0.1
Conductivité	µs/cm	19.19	143	308
O ₂ dissous	mg/m ³	3.9	-	-
MES	(mg.L ⁻¹)	2,6 .10 ⁻⁵	-	-
C ₀ (VM)	(mg.L ⁻¹)	0	50	1.87
NO ₂ ⁻	(mg.L ⁻¹)	0.89	-	-
NH ₄ ⁺	(mg.L ⁻¹)	2.20	-	-
PO ₄ ³⁻	(mg.L ⁻¹)	2.1	-	-

Après avoir contaminé le rejet avec une concentration de 50 mg.L⁻¹ de VM, nous avons procédé au traitement de ce dernier par photocatalyse hétérogène.

La Figure III.17 ci-dessous montre la cinétique de dégradation photocatalytique du VM dans un rejet réel.

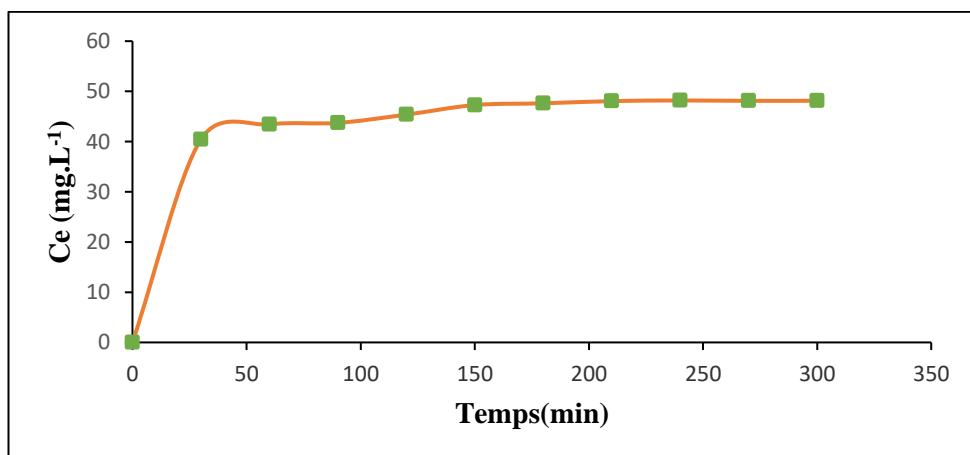


Figure III.17 : Cinétique de dégradation du VM dans un rejet réel

Les résultats montrent que le rendement d'élimination de la concentration du VM atteint un taux maximal d'environ 96% après 4 h d'irradiation, confirmant par-là l'efficacité de ce procédé même dans un milieu complexe.

III.5.2. Traitement de l'eau de mer :

Des analyses physico-chimiques ont été effectuées sur l'échantillon prélevé le 15 avril 2019 au niveau de la ferme marine de CNRDPA. Le but étant de caractériser cette eau.

Tableau III.2 : Caractéristiques physicochimiques de l'eau de mer avant et après traitement

Eau de mer paramètre		Eau de mer brute	Avant traitement (contaminée avec VM)	Après traitement (contaminée avec VM)
pH	-	8.11	8.22	8.87
T	°C	20.7	16	19.3
Salinité	(mg.L ⁻¹)	39.7	27.6	4.9
Conductivité	ms/cm	59.7	47.9	241 (µm/cm)
O ₂ Dissous	mg/m ³	4.35	-	-
C ₀ (VM)	(mg.L ⁻¹)	0	50	2.23
NO ₂ ⁻	(mg.L ⁻¹)	0.0157	-	-
NH ₄ ⁺	(mg.L ⁻¹)	0.1142	-	-
PO ₄ ³⁻	(mg.L ⁻¹)	0.0663	-	-

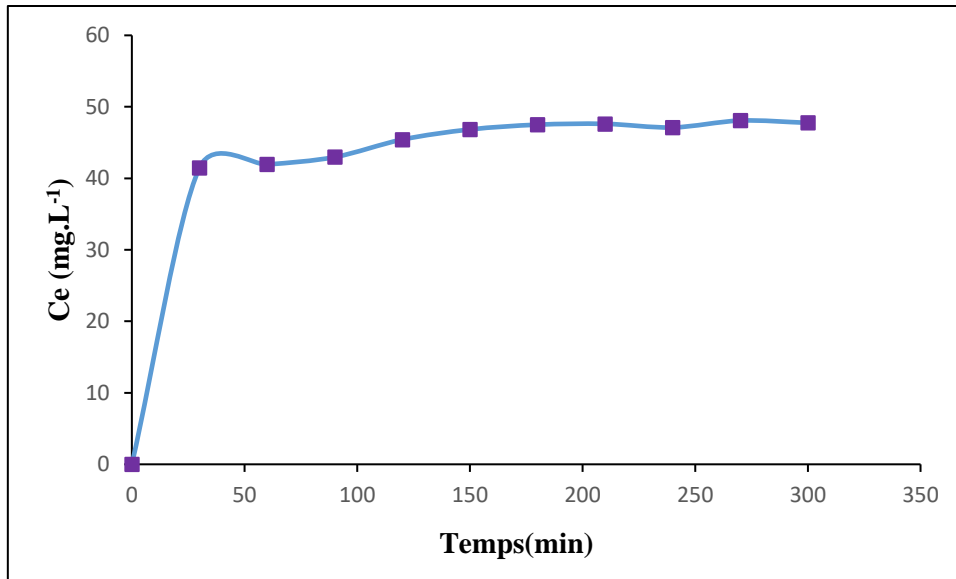


Figure III.18 : Cinétique de dégradation du VM dans l'eau de mer.

D'après les résultats obtenus, le procédé a montré une efficacité de 96% au bout de 4h d'irradiation, ce qui signifie que le traitement photocatalytique utilisé est efficace pour l'élimination du VM même dans une eau à salinité élevée.

III.6. Etude de la toxicité du VM et de ses sous-produits de dégradation

Cette étude a de but d'évaluer la toxicité aiguë due à la présence du colorant VM sur *l'espèce aquatique Artémia Salina*. Ce test permettra donc de déterminer la concentration du colorant qui, en 24 h et 48 h, tuer 50 % des individus d'artémia mis en expérimentation.

III.6.1. Principe du test :

La toxicité des substances sur les larves d'artémia a été évaluée en observant la survie des individus après 24 et 48 h d'exposition, en utilisant des larves d'artémia âgées de 24h. Les tests ont été réalisés dans des conditions contrôlées.



Figure III.19 : Photo montrant les nauplius éclos âgées de 24h

III.6.2. Lecture des résultats :

Après 24 et 48 h d'exposition, le nombre des individus survivants dans chaque boîte de Pétri a été observé. Les individus immobiles pendant plus de 10 secondes ont été considérés comme morts. Les différentes larves sont observées au microscope (Marque OPTIKA Italie).



Figure III.20 : Photo numérique montrant l'observation des larves sous la loupe microscopique

III.6.3. Calcul de taux de mortalité

Le pourcentage de mortalité a été calculé à partir du nombre total de larves mortes pour chaque concentration. Les résultats sont considérés comme valables si le pourcentage d'immobilisation observé dans les récipients témoins est inférieur ou égal à 15 %.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux III.3, III.4, III.5 et III.6 ci-dessous.

Tableau III.3 : Pourcentage de mortalité pour les échantillons des témoins

Ech	C _i (mg.L ⁻¹)	Log C _i	% Mortalité 24h	% Mortalité 48h
E.m	0	-	6.66	10
E.m+E.d	0	-	10	13.33

Le tableau suivant (tableau III.4) rapporte le pourcentage de mortalité en fonction des concentrations étudiées.

Tableau III.4 : Pourcentage de mortalité en fonction des concentrations étudiées

Echantillon [C](mg.L⁻¹)	C_i (mg.L⁻¹)	Log C_i	%Mortalité après 24h	%Mortalité après 48h
C₁	2	0,30	10	40
C₂	5	0,69	23,33	53,33
C₃	7	0,84	6,66	86,66
C₄	10	1	20	66,66
C₅	20	1,30	40	60
C₆	50	1,69	16,66	60
C₇	100	2	30	73,33

Le tableau III.5 représente le pourcentage de mortalité des échantillons traités par la lampe UV.

Tableau III.5 : Echantillons du VM traité sous irradiations UV de la lampe

Ech	C_i (mg.L⁻¹)	Log C_i	%Mortalité 24h	%Mortalité 48h
15 min	1,47	0,16	6,66	40
30min	1,59	0,20	50	100
60min	1,78	0,25	10	80
120min	1,60	0,20	6,66	86,66
180min	1,79	0,25	13,33	83,33
240min	1,95	0,29	60	100

Le tableau III.6 représente le pourcentage de mortalité des échantillons traités par la lumière solaire

Tableau III.6 : Echantillons du VM traité sous irradiations solaire

Echantillon	C_i (mg.L ⁻¹)	Log C_i	%mortalité 24h	%mortalité 48h
15 min	2,24	0,35	16,66	60
30min	2,30	0,36	20	60
60min	2,19	0,34	53,33	86,66
120min	2,81	0,44	76,66	93,33
180min	3,56	0,55	13,33	86,66
240min	6,45	0,80	53,33	93,33

Les concentrations létales CL₅₀ (24h) et CL₅₀ (48h) ou concentrations efficaces CE₅₀ (24h) et CE₅₀ (48h)

CE₅₀) sont déterminés à l'aide de la méthode probit, en traçant les taux de mortalité en fonction des logarithmes décimaux des concentrations testées.

III.6.4. Taux de mortalité des concentrations étudiées

La Figure III.21 montre les pourcentages de mortalité (après 24h et après 48h) en fonction de la concentration du VM.

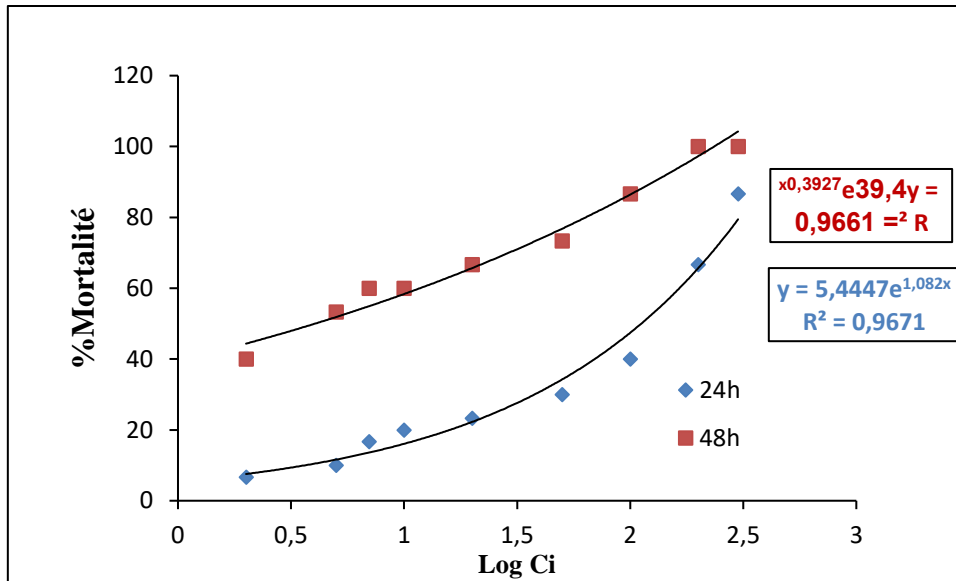


Figure III.21 : Pourcentages de mortalité en fonction de la concentration du VM après 24h et 48h de temps d'exposition.

III.6.4.1. Taux de mortalité en 24h

La détermination de la CL50 consiste à fixer le paramètre « y » à 50% (y=50%) correspondant au paramètre « x » à 2,04 (x = 2,04).

En d'autres termes :

$$\text{Log } C_{50} (24\text{H}) = 2,04 \text{ d'où } C_{50} = 10^{2,04}, \text{ et donc } \mathbf{CL50 (24h) = 109,64 \text{ mg.L}^{-1}}$$

III.6.4.2. Taux de mortalité en 48 h

De même et à partir du graphe les paramètres « y » et « x » sont respectivement de l'ordre de 50% et 0,7 (y=50% et x = 0,7).

$$\text{Log } C_{50} (48\text{H}) = 0,7 \text{ d'où } C_{50} = 10^{0,7}, \text{ ce qui donne } \mathbf{CL50 (48h) = 5 \text{ mg.L}^{-1}}$$

L'examen de ces courbes permet de tirer les conclusions suivantes :

- Le taux de mortalité augmente avec l'augmentation de la concentration du VM,
- La concentration létale CL₅₀ diminue en fonction de l'augmentation de la durée d'exposition,
- La concentration qui tue 50% des larves en 48h est inférieure à celle de 24h.

III.6.5. Taux de mortalité des naupliis causé par les échantillons du VM traités

III.6.5.1. Par lampe UV :

La Figure III.22 ci-dessous présente le pourcentage de mortalité enregistrée en fonction des échantillons des sous-produits du VM traités par irradiations UV.

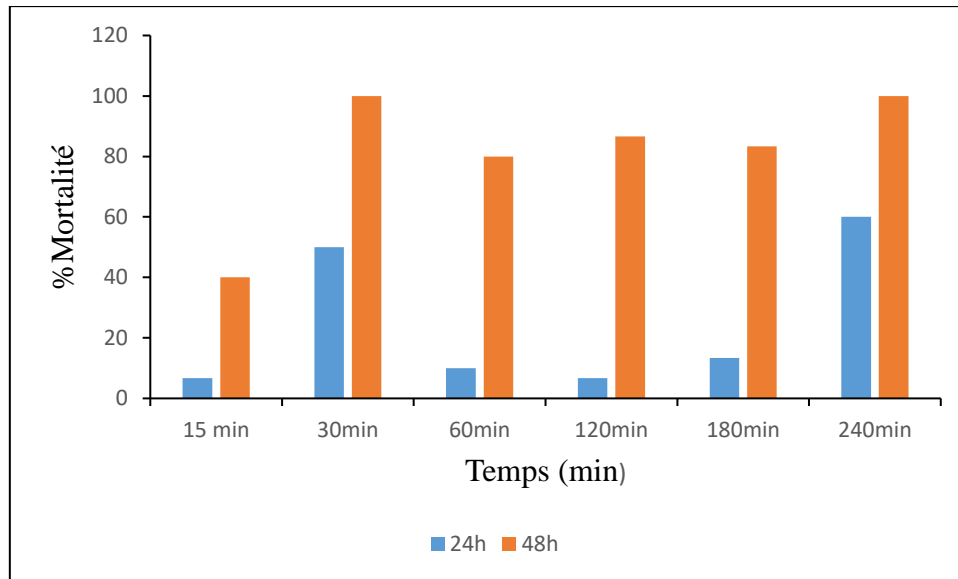


Figure III.22 : taux de mortalité causée par les échantillons traités sous irradiations UV

Ces résultats montrent que les échantillons exposés sous irradiation UV pendant 4h provoquent le taux de mortalité le plus élevé. Ceci est probablement dû à la présence des sous-produits issus de la réaction photocatalytique.

III.6.5.2. Par la lumière solaire :

Le pourcentage de mortalité obtenue en fonction des échantillons des sous-produits du VM traités sous lumière solaire est représenté dans la Figure III.23 ci-dessous

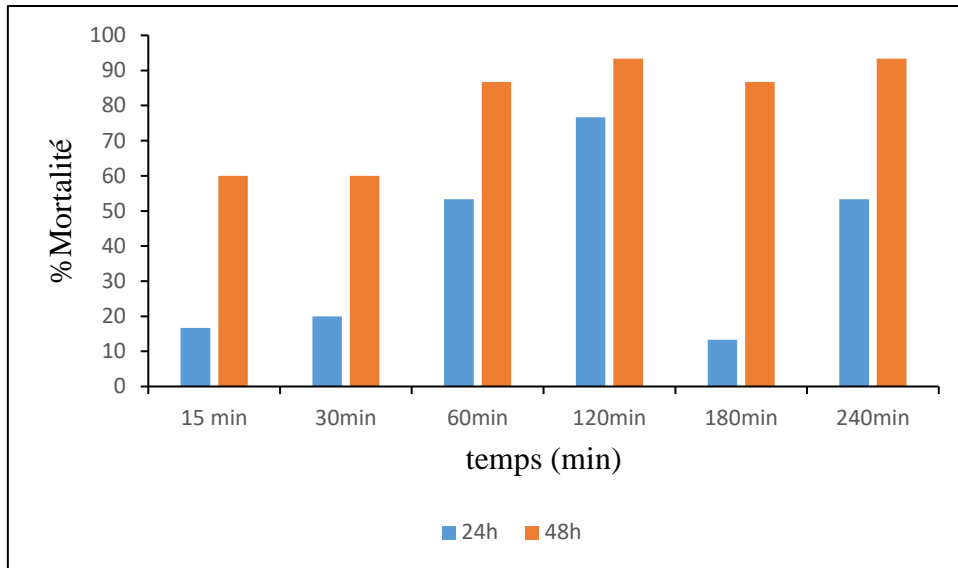


Figure III.23 : Taux de mortalité causée par les échantillons traitée sous irradiation solaire

Ces résultats montrent encore une fois que le taux de mortalité après 24h augmente avec l'augmentation du temps d'irradiation solaire jusqu' à atteindre plus de 70% à 120 min, ceci peut être expliqué par la nature toxique des éléments libérés lors de la photocatalyse solaire. Au-delà de ce temps d'exposition, le taux de mortalité diminue.

Il est très remarquable aussi que le taux de mortalité des échantillons traités sous irradiation UV reste inférieur à celui des échantillons de la photocatalyse solaire.

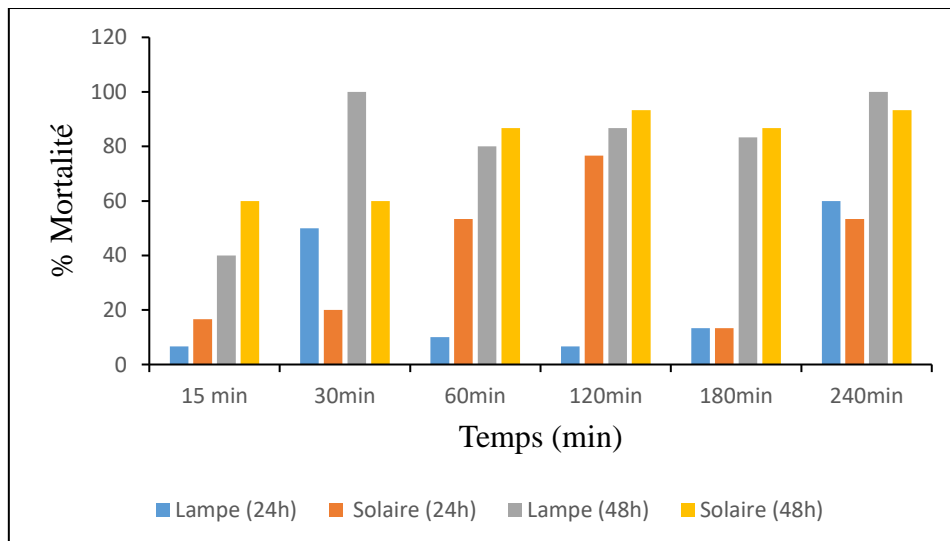


Figure III.24 : Taux de mortalité causée par les échantillons traitée sous irradiations UV et solaire.

CONCLUSION

Dans ce présent travail, nous avons étudié l'élimination du vert de malachite VM en appliquant un procédé mixte basé sur l'adsorption et la photocatalyse.

L'étude de l'adsorption avait pour intérêt principal de mettre en évidence l'efficacité de deux matériaux naturels :

- Le premier adsorbant est un matériau à base de calcite et de palygorskite (une argile fibreuse de nature attapulgite) noté CAL.
- Le deuxième adsorbant est un géocomposite à base d'une argile montmorillonitique et un charbon actif issu de noyaux d'olives.

Les résultats relatifs aux effets de la masse, de la concentration, du pH, de la température et de la vitesse d'agitation nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- La masse optimale donnant la meilleure élimination du VM est de 70 mg pour CAL et 40 mg pour GEO.
- Ces matériaux utilisés s'avèrent efficaces vis-à-vis du VM et pourraient être donc favorables pour le traitement des eaux usées chargées en colorants
- Les rendements d'adsorption du VM par le CAL et le GEO augmentent en milieu plus basique $\text{pH} \geq 7$.
- L'effet de la température dans la plage étudiée n'affecte pas l'efficacité de l'adsorption du VM.
- L'adsorption du VM est efficace à une vitesse d'agitation moyenne de $150 \text{ tours min}^{-1}$

La photodégradation du VM a été étudiée par emploi d'un catalyseur à base d'un matériau riche en calcite purifiée et ayant subi une modification par l'ajout de TiO_2 par la méthode de Sol-Gel.

- La photolyse du VM sous l'irradiation UV a permis de confirmer l'importance de la présence du catalyseur qui absorbe les radiations UV pour produire des espèces très réactives ($\text{OH}\cdot$) responsables de la dégradation du colorant en solution.
- Le catalyseur CAL15 a montré un meilleur rendement de l'ordre 92% dans l'élimination du VM en milieu aqueux.

- L'étude des effets du pH, de la concentration de la solution du VM ainsi la masse du catalyseur donnant des rendements de 93% nous a permis de les optimiser (pH =3, $m_{\text{catalyseur}} = 0.1\text{g}$, $C_{\text{polluant}} = 50\text{mg.L}^{-1}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$).
- L'application de ce traitement photocatalytique sur un rejet réel issu d'un bassin d'élevage, et sur l'eau de mer salée a prouvé son efficacité dans l'élimination du VM.
- L'étude de toxicité a montré un taux de mortalité élevé pour les échantillons de VM traités sous la lumière solaire par rapport à celles traités par la lampe UV, avec un taux de mortalité de l'ordre de 60 et 40% respectivement. Ceci confirme que les molécules libérées en photocatalyse solaire sont plus toxiques que celles libérées lors de la photocatalyse par la lampe.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude dans les directions suivantes :

- Orientation vers la régénération des matériaux adsorbants et catalytiques utilisés afin d'assurer un rendement économique optimale des procédés ;
- Modélisation mathématique des résultats expérimentaux ;
- Elargissement du procédé couplage (Adsorption – Photocatalyse) au sein d'une même opération unitaire pour la dégradation d'autres polluants organiques toxiques.
- Association d'autres techniques analytiques notamment la LCMS afin de suivre l'évolution de la dégradation du polluant et confirmer si elle est totale ou partielle.

Références bibliographiques

- [1] **Moursli A, Bengueddach A. JIMP10 Recueil.** Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d'Oran du 09 au 10 Mars 2010 ; 155-164.
- [2] **Srivastava, S., R. Sinha et D. Roy (2004)** Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology review* 66: 319329.
- [3] **Roberts, R.J et C.J. Shepherd (1986)** Handbook of trout and salmon diseases. Fishing News Books Ltd, Englang ISBN 0-85238-138-7, 222 pages.
- [4] **Ramade F. (2002).** Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement. Edition : Dunod. 02. Paris. 1075p.
- [5] **Amavis R, Bourgeois B, Chovin P, Colas R, Crepey J, Denner A, Micheau J, Faugere J-G, Hubert P, Jacquard P, Mattei J, Perrin J-B, Sliosberg A., (1982).** Dictionnaire usuel de l'environnement et de l'écologie. Edition : Guy Le Prat. Paris. 158p.
- [6] **Bordet J. (2007).** L'eau dans son environnement rural. Edition : Johanet. Paris. 317p.
- [7] www.consoglobe.com/pg-ma-planete
- [8] **G. Lacourly. 1971.** "Les pollutions radioactives, que faut-il en penser ?", *Revue Forestière Française*, (3), 331.
- [9] **Zufferey, Arnaud et Febraro, Immacolata :** Analyse spatiale des obstacles a la colonisation de la plaine du Rhône par des espèces-cibles, Master of Advanced studies en environnement 2005, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [10] **Havel, J. E., Kovalenko, K. E., Thomas, S. M., Amalfitano, S., & Kats, L. B. (2015).** Aquatic invasive species: challenges for the future. *Hydrobiologia*,750(1), 147–170.
- [11] **Coughlan, N. E., Cuthbert, R. N., Kelly, T. C., & Jansen, M. A. K. (2018).** Parched plants: survival and viability of invasive aquatic macrophytes following exposure to various desiccation regimes. *Aquatic Botany*, j- 150, 9–15.
- [12] **Boumaza Lina :** Impact de la pollution urbaine sur la qualité de l'eau d'irrigation dans le Haut Cheliff, mémoire fin d'étude, (2018), univ Djilali Bounaama de Khemis Miliana
- [13] **Ramade F. (2005).** Élément d'écologie : écologie appliquée. Edition : Dunod. 06. Paris. 864p.

[14] **Boumelik mustapha** : Etude de l'adsorption d'un polluant sur les matériaux de la région de Béchar, mémoire fin d'étude, université Mohamed Boudiaf ,Oran.

[15] **Ménardo, Jean-Luc. 2014-2017.** La pollution de l'eau : Empreinte écologique, 2014-2017.

[16] **Sauer, T., Cesconeto Neto, G., José, H. & Moreira, R. F. P. . (2002).** Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149(1-3), 147–154

[17] **Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2003).** Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1), 111–116.

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

[19] **Davydov, L., Reddy, E. P., France, P., & Smirniotis, P. G. (2001).** Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO₂ powders. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32(1-2), 95–105

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

[21] **Zawlotzki Guivarch E.,** Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée, septembre (2004).

[22] **L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin,** Fomes sclerodermeus, *Enzyme Microb. Technol.* 39 (2006) 848.

[23] **Lamri Naidja** : Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voies photochimique et par adsorption, Mémoire - Université Mentouri de Constantine.

[24] **Demirbas. A,** Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009), 1–9

[25] **Abouzaid .A,** Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

[26] **Desoille .H, Scherrer. J, Truhauter .R,** Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 1987, 838-845

- [27] **Bliefert. C, Perraud R**, Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10
- [28] **Hansser .L**, " Tartrazine on trial". *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1984, 1019-1026
- [29] **Norseth .T**, the carcinogenicity of chromium». *Environ. Health prespect*, 15, 1981, 255- 270.
- [30] **Asfour .H.M, Nasar .M.M, Pinto .N.G**. «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». *Langmuir*, 15, 1985, 5997-6003.
- [31] **Bringmann G, Kuhn R (1959)** Vergleichende wassertoxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen. *Gesund Ing* 80:115-120
- [32] **Poots. V.J.P, Mckay G, Heal. J.J**, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». *J. Water Wood Research*.10, 1978, 926-935.
- [33] **Tooby TE, Hursey PA, Alabaster JS (1975)**. The acute toxicity of 102 pesticides and miscellaneous substances to fish. *Chem Industry* 12:523-526
- [34] **Benaissa asma**. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire fin d'étude , Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen
- [35] **Reyns T., Belpaire C., Geeraerts C., Van Loco J., 2014**. Multi-dye residue analysis of triarylmethane, xanthene, phenothiazine and phenoxazine dyes in fish tissues by ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry . Elsevier, *Journal of Chromatography B*, 953–954, (2014), 92–101
- [36] **Porkodi, K., & Vasanth Kumar, K. (2007)**. Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 311–327.
- [37] **Castellini, E., Andreoli, R., Malavasi, G., & Pedone, A. (2008)**. Deflocculant effects on the surface properties of kaolinite investigated through malachite green adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 329(1-2), 31–37
- [38] **C. Akmil-Başar, Y. Önal, T. Kılıçer, D. Eren, J. Hazard. Materm** Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures. 127 (2005) 73.
- [39] **Pradeep Sekhar, C., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2009)**. Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Chemosphere*, 77(6), 842–847.

- [40] **Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008)**. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234–246
- [41] **Ahmad, R., & Kumar, R. (2010)**. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. *Journal of Environmental Management*, 91(4), 1032–1038.
- [42] **S.P. Raghuvanshi, R. Singh, C.P. Kaushik**, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2 (2004) 35.
- [43] **L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin**, Fomes sclerodermeus, *Enzyme Microb. Technol.* 39 (2006) 848.
- [44] **A. William Johnson. 2003** « invitation à la chimie organique », Deboech 1ère édition.
- [45] **N. Barka .2008** « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate, Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir.
- [46] **Shah M., 2014**. Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 2, 231-242.
- [47] **Chebli.D, 2012**. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas.
- [48] **Alaton A., 2003**. A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. *Coloration Technology*, 119, 345–353
- [49] **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
- [50] **Guergour S., 2014**. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1, 79.
- [51] **Boukhenoufa A., Bouhelassa M., Zoulalian A., 2011**. Photocatalytic Degradation of Solophenyl Red 3 BL in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, Article ID A110301, 8 pages
- [52] <http://www.Slideplayer.fr/slide/1628557/>. Consulté le 23 Mars 2017.

- [53] **Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G., 2001.** Substituents effects on azo dye oxidation by the Fe³⁺-EDTA-H₂O₂ system. *Chemosphere*, 45(1), 59-65.
- [54] **Herrmann J. M., 2010.** Environmental photocatalysis: Perspectives for China, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon1. France. 53, 1831-1843.
- [55] **Simon Ing. J. C., Dauby Ir B., Nonet Ir S., Gramme., Cebedeau., 2008.** Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), 22.
- [56] **Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., 2013.** Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂), 239-250.
- [57] **Helalis, 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.
- [58] **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.
- [59] **Herrmann J. M., 1999.** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*. 53, 115-129.
- [60] **Yahia cherif Lamia,** Couplage photocatalyse – traitement biologique pour la dégradation de composés biorécalcitrants, thèse de doctorat 2016, Université A. Mira de Bejaia
- [61] **Wu, C.-H. and Ng, H.-Y.** Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: Direct photolysis and photocatalysis processes. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 151(2–3) : p. 507-514.
- [62] <https://www.promes.cnrs.fr>
- [63] **Nour Bounimba:** 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 TiO₂, Thèse doctorat (2014), Université – Constantine 1

- [64] **Bouafia S, Ait-amar H** Centre de Développement des Energies Renouvelables, BP. 62 Route de l'Observatoire Bouzaréah - Alger, Algérie.
- [65] **Robert. L.**, Opération unitaire- Desorption' Techniques de l'ingénieur J2730 a, (1989).
- [66] **W.J. Weber, B.M. Vanvliet**, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [67] **Huchon R.**, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteurs pilote. Thèse de doctorat ; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- [68] **Slasli M.A.**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel, (2002).
- [69] **Beckman C.**, La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules, (1999)
- [70] **Chitoure S.E.**, Chimie physique des phénomènes de surface, (1979).
- [71] **Giles C.H., Smith D., Huitsen A.**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. J. Colloid Interface Sci., (1974) 47: 755-765
- [72] **Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., and Krimissa,M.**, Adsorption of Pharmaceuticals and Personal Care Products on Granular Activated Carbon. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**
- [73] **Naïb N.**, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, (2006).
- [74] **Cenine Mouad 2012**, Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant) ; master académique
- [75] **Gnaoui Saïd Ahmed** : Séparation de Vert Malachite à partir de Solution Aqueuse par des Argiles Modifiées, Diplôme de magister en génie des matériaux (2017)
- [76] **Claire Boucheseiche, Étienne Cremille, Thomas Pelte et Katy Pojer**, Pollution toxique et écotoxicologie : Notions de base, Guide technique n°7, Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Novembre 2002

[77] **Azzouz Imen El Batoul & Boukhari Mohammed el Mokhtar**, master en Hydrobiologie Marine et Continentale(2017) : Contribution à l'étude toxicologique d'extrait d'algues brune *Cystoseira stricta* sur l'atémia salinapar test brine shrimp.

[78] **Dhont, J., Van Stappen, G. (2003)** Biology, Tank production and Nutritional Value of artemia

[79] **Bowen S.T, (1963)** - Genetics of *Artemia salina*. III. Effects of X-irradiation and of freezing upon cysts. Biol. Bull., 125 (3): 431-440.

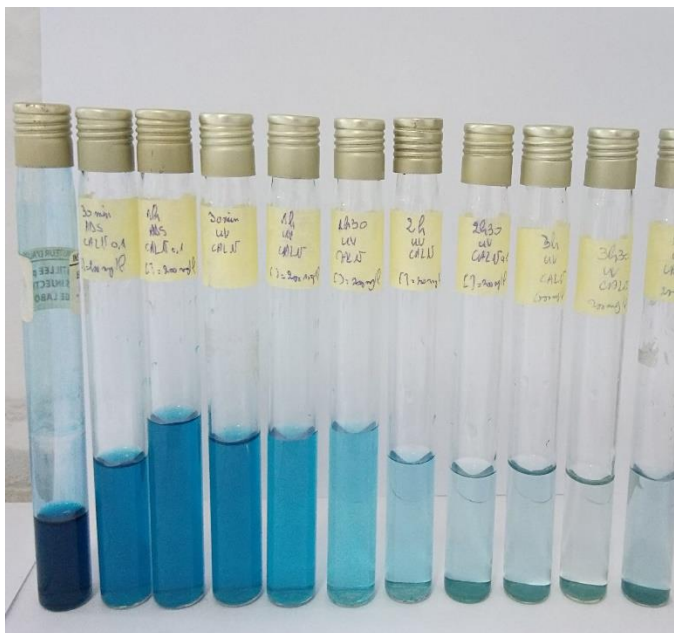
[80] **Clegg J.S., F.P. Conte, (1980)** - A review of the cellular and developmental biology of *Artemia*. In: the brine shrimp *Artemia*. Vol. 2, Physiology, Biochemistry, Molecular Biology, 11-54.

[81] **Zeinab M. Abou-Gamra, Mohamed A. Ahmed**: TiO₂ Nanoparticles for Removal of Malachite Green Dye from Waste Water, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2015, 5, 373-388

ANNEXE I



Solution mère du VM



Echantillons du VM traités



Balance de la marque
KERN ALS 220-4N



pH-mètre de marque WTW série inoLab



Multi paramètres de la marque WTW
Multi 3401



Centrifugeuse série C3



Spectrophotométrie UV-visible de
marque JISCO série V.630



Lampe UV utilisée



Agitateur de la marque Excella



Incubateur agité de marque Medline

ANNEXE II

1. Analyse d'eau de mer :

a. Prélèvement : nous avons prélevé cinq litres de l'eau de mer propre, filtrée et stérilisée qui est disponible au niveau de la ferme marine du CNRDPA le 15 avril 2019.

b. Dosage des sels nutritifs :

➤ Mode opératoire de phosphate :

Préparation du mélange réactif :

- Mélanges (100 mL + 10 mL) soumis à l'homogénéisation durant 5min,
- Mesure de l'absorbance à 885 nm.

➤ Mode opératoire de nitrite :

- Mélange 50 mL d'échantillon + 1 mL du réactif et homogénéisation pendant 2 à 8 min suivi de l'ajout du réactif 2.

- homogénéisation pendant au moins 10 min.

-analyse de mélange avec le Spectrophotométrie UV-visible à 543nm.

➤ Mode opératoire d'ammonium :

- mélange (100 mL d'échantillon + 3mL de réactif 1) dans un flacon opaque,

- attendre 2 min puis ajouter 3 mL de réactif 2,

- laisser reposer pour 20 heures puis mesurer l'absorbance à 630 nm.

2. Analyse du rejet :

a. Prélèvement : trois litres du rejet a été prélevé au niveau du bassin d'élevage du CNRDPA le 17 avril 2019.

b. Filtrations sous vide :

La filtration est réalisée sur un filtre wattman 0,45 µm (entonnoir à fond plat perforé) recouvert par du papier filtre.



Figure 1. Photo numérique montrant le montage de la filtration sous vide

c. Dosage des sels nutritifs :

Le même protocole cité au-dessus (pour l'eau de mer)

d. Mesure de MES :

Méthode par filtration :

- pesant le filtre de 0.45 μm
- filtration de l'échantillon
- séchage des matières retenues sur le filtre à 105 °C pendant une heure,
- refroidis ces matières dans un dessiccateur,

La masse de matières en suspension est obtenue par l'équation suivante :

$$\text{concentration des MES} = \frac{M - F}{V}$$

avec :

M : masse sèche du filtre et du gâteau (g),

F : masse du filtre seul (g),

V : volume de boue filtrée (mL)



Figure 2. Photo numérique montrant la procédure de mesure de MES au laboratoire