

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun Tiaret  
Faculté des Sciences de la nature et de la vie



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master  
académique

**Domaine :** Sciences de la nature et de la vie

**Filière :** Biologie

**Spécialité :** Microbiologie Appliquée à l'Environnement

**Présenté par :**

BOUSMAHA Karima

BRAIK Khadidja

SOFIANE Fatima Zohra

***Etude de la biosorption d'un colorant industriel  
(A-BG) par une biomasse fongique***

*Soutenu publiquement le 15 / 06 / 2015 devant le jury composé de :*

**Président: ZERARKA. A**

**Promoteur: SASSI .M**

**Examineur : HADJ SAID. A**

**Année universitaire : 2014-2015**

## *Remerciements*

---

*J'ous d'abord nous tenons à remercier vivement **ALLAH** qui nous a donné la patience et le courage pour la réalisation de ce travail.*

*Nous profitons par le biais de ce modeste projet, pour exprimer nos vifs remerciements à tous nos professeurs notamment :*

***Mr. ZERARKA** et **Mr. HADJ SAJD** d'avoir acceptés de présider et juger ce travail.*

***Mr. SASSJ** notre promoteur pour ses orientations, ses conseils, sa patience ainsi que la confiance qu'il a témoignée à l'égard de la réalisation de ce travail.*

*Un merci bien particulier adressé également à la directrice de la station de surveillance de l'environnement **SOFJANE. H** de nous avoir accepté au sein de laboratoire et d'avoir assuré toutes les conditions afin que nous puissions effectuer ce travail dans les meilleures conditions. De même, nous remercions tout le personnel de la station pour le soutien.*

***M<sup>lle</sup>. ABDALLAH** qui nous a accueillis au sein du laboratoire d'amélioration et de valorisation des productions animales locales et ses conseils le long de ce modeste travail.*

*Nous souhaitons que ce travail réalisé soit à la hauteur de leurs espérances ainsi qu'aux attentes de notre promoteur.*

## *Dédicace*

*J'ous d'abord je remercie mon dieu tout puissant pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.*

*Le grand salut a notre premier éducateur, notre prophète « MOHAMED »*

*Je dédie ce travail*

*Aux personnes qui sont la source du succès dans ma vie, avec leurs prières, leurs encouragements et leur tendresse, mes très chère parents, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude pour leur amour, leur encouragement et leur soutien tout au long de mes études, ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour ma formation, que DIEU vous bénisse.*

*A mes chères sœurs et chers frères et ses petites familles*

*Vous vous êtes dépensés pour moi sans compter en reconnaissance de tous les sacrifices consentis par tous et chacun pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie et pour leurs soutien morale*

*A mon neveu AMJNE*

*A mes amis, mes collègues et A tous ceux que je respecte.*

*j'aime et*

*« Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir »  
Antoine De Saint-Exupéry*

*Fatima Zohra*

## *Dédicace*

*Je dédie cet humble travail :*

*A mes chers et respectueux parents vraiment aucune dédicace ne saurait exprimer mon attachement, mon amour et mon affection, je vous offre ce modeste travail en témoignage de tous les sacrifices et l'immense tendresse dont vous m'avez toujours su me combler.*

*Puisse dieu tout puissant vous garder et vous procurer sante et bonheur.*

*A mes chères sœurs et chers frères et ses familles*

*A mes amis et mes collègues.*

*A tous ceux qui m'ont aidé dans l'élaboration de ce travail.*

*karima*

## DEDICACE

*Je dédie cette modeste thèse à :*

*Mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse ma chère mère et le généreux père que je souhaiterais la guérison.*

*Mon frère Bouziane Houari et sa femme, mes sœurs : Khalida, Nouria, Fatma, Leila et surtout Zahira à qui je souhaiterais la guérison.*

*Toutes mes collègues et mes amies surtout : Amel, Khadidja, Khaldia, Zineb, Salma, Fatima.*

*Sans oublier mes binômes Fatima zohra et Karima dont je garderai toujours une profonde amitié.*

*Enfin, à toutes les personnes qui m'ont apporté aide et assistance.*

**KHADIDJA**

# Sommaire

The image features the word "Sommaire" in a very large, bold, black, sans-serif font. The letters are thick and have a slight 3D effect, with a soft grey shadow cast directly beneath them, making it appear as if the text is floating or standing on a surface. The background is plain white.

## SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction

### Première partie : Etude bibliographique

#### Chapitre I : Pollution des eaux par les colorants

I. Pollution.....	1
I.1. Définition.....	1
I.2. Classification.....	2
I.2.1. Classification selon le type de polluant.....	2
a. Pollution physique.....	2
b. Pollution chimique .....	2
c. Pollution biologique.....	2
I.2.2. Classification selon l'origine de la pollution.....	2
a. Pollution domestique.....	2
b. Pollution urbaine.....	3
c. Pollution agricole .....	3
d. Pollution industrielle .....	3
I.3. L'impact des rejets textiles sur l'environnement.....	4
I.3.1. Les dangers à court terme.....	4
I.3.2. Les dangers à long terme.....	5

#### Chapitre II : Biosorption par les champignons (*Aspergillus niger*)

II.1. Les procédés de traitement des effluents colorés.....	7
---	---

II.1.1. La biosorption.....	8
II.1.2. Le mécanisme de biosorption .....	8
II.1.3. Les différents types de biosorbants.....	9
II.2. La biologie de l' <i>Aspergillus niger</i> .....	10
II.2.1. Généralité.....	10
II.2.2. Taxonomie .....	10
II.2.3. Caractères cultureux généraux .....	11
II.2.4. Habitat .....	11
II.2.5. Morphologie .....	11
II.2.5.1. Aspect microscopique.....	11
II.2.5.2. Aspect macroscopique .....	12
II.2.6. Paroi d' <i>Aspergillus</i> .....	13
II.2.7. Nature de liaison entre le micropolluant et le biosorbant ( <i>Aspergillus niger</i> ) .....	14

## **Deuxième partie : Etude expérimentale**

### **Chapitre1 : Matériels et méthodes**

1. l'objectif du travail .....	15
2. Le protocole expérimental.....	16
3. Matériels et méthodes.....	18
3.1. Matériels.....	18
3.1.1. Appareillages.....	18
3.1.2. Verreries.....	18
3.1.3. Les produits utilisés .....	19
3.1.4. Autres matériels .....	19
3.2. Méthodes.....	20
3.2.1. Détermination des caractéristiques du colorant .....	20
3.2.2. Test de l'effet du colorant sur la biomasse fongique vivante .....	21

3.2.3. Traitement chimique de la biomasse fongique.....	21
3.2.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la fixation du colorant.....	21
3.2.4.1. Effet du pH .....	21
3.2.4.2. Etude de l'isotherme de fixation.....	22
3.2.4.3. Etude de la cinétique de fixation.....	23

## **Chapitre II : Résultats et discussions**

1. Caractérisation de la biomasse .....	26
2. Détermination des caractéristiques du colorant .....	27
3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la fixation du colorant.....	28
3.1. Effet du pH .....	28
3.2. L'étude de l'isotherme de fixation.....	30
3.3. Etude de l'effet du traitement chimique .....	31
3.4. Modélisation .....	33
3.4.1. Modèle de Langmuir .....	33
3.4.2. Modèle de Freundlich .....	34
3.5. L'étude cinétique de fixation du colorant .....	35
3.5.1. Effet de la quantité de biosorbant sur la fixation du colorant.....	35
3.5.2. Effet de la concentration initiale du colorant sur la fixation .....	36
3.5.3. Modèle de Pseudo-second ordre .....	36
3.5.4. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	38

### **Conclusion**

### **Références bibliographiques**

### **Annexes**

## Liste des tableaux

<b>Tableau N° 01</b> : Paramètres du modèle de Langmuir pour la biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées.....	33
<b>Tableau N° 02</b> : Paramètres du modèle de Freundlich pour la biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées.....	34
<b>Tableau N° 03</b> : Paramètres de la cinétique de second ordre .....	38

## Liste des figures

<b>Figure N°01</b> : Aspect microscopique d' <i>Aspergillus niger</i> .....	12
<b>Figure N°02</b> : Culture de 7 jours sur gélose au malt à 25°C.....	12
<b>Figure N°03</b> : Aspect macroscopique d' <i>Aspergillus niger</i> .....	12
<b>Figure N°04</b> : la structure de la paroi d' <i>Aspergillus</i> .....	13
<b>Figure N°05</b> : Structure de N-Acetyl D-Glucosamine .....	13
<b>Figure N°06</b> : Structure de la chitine.....	14
<b>Figure N° 07</b> : préparation de la biomasse d' <i>Aspergillus niger</i> .....	16
<b>Figure N°08</b> : Etude de la biosorption .....	17
<b>Figure N°09</b> : Observation microscopique d' <i>Aspergillus niger</i> .....	26
<b>Figure N°10</b> : Culture d' <i>Aspergillus</i> après 7 jours d'incubation ( <b>a et b</b> ) .....	26
<b>Figure N°11</b> : Structure de l'A-BG.....	27
<b>Figure N° 12</b> : Variation de la densité optique en fonction de la concentration du colorant (A-BG).....	27
<b>Figure N°13</b> : variation de la DO maximale du colorant en fonction du pH.....	28
<b>Figure N°14</b> : Effet du pH sur la fixation de l'A-BG par <i>Aspergillus niger</i> (PH 5, V = 20 ml, m = 10 mg, T=20°C).....	29
<b>Figure N°15</b> : Variation du pH durant la biosorption du colorant .....	30
<b>Figure N°16</b> : Isotherme de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute (pH 5, V = 20 ml, m = 10 mg, T=20°C).....	30
<b>Figure N°17</b> : Isotherme de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées (pH 5, V = 20 ml, m = 10 mg, T=20°C).....	32

<b>Figure N°18 :</b> Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées selon le modèle de Langmuir.....	33
<b>Figure N°19 :</b> Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées selon le modèle de Freundlich .....	34
<b>Figure N° 20 :</b> Influence de la quantité du biosorbant sur la capacité de fixation du colorant (A-BG).....	35
<b>Figure N°21 :</b> Cinétique de fixation de l'A-BG en fonction de la concentration initiale.....	36
<b>Figure N°22 :</b> Cinétique de pseudo second ordre de biosorption de l'A-BG par <i>l'Aspergillus niger</i> pour différentes quantités de biomasse.....	37
<b>Figure N°23:</b> Cinétique de pseudo second ordre de biosorption de l'A-BG par <i>l'Aspergillus niger</i> pour différentes concentrations du colorant.....	37
<b>Figure N°24:</b> Effet de la quantité de biomasse sur la diffusion intraparticulaire du colorant.	39
<b>Figure N°25 :</b> Effet de la concentration de l'A-BG sur sa diffusion intraparticulaire.....	39

## Liste des abréviations

**%** : Pour cent

**¾** : Les trois quart

**A** : Absorbance

**ADN** : Acide désoxyribonucléique

**Al** : Aluminium

**ARN** : Acide ribonucléique

**b** : Constante d'équilibre d'adsorption dans le modèle de Langmuir

**C** : Concentration

**C<sub>e</sub>** : La concentration à l'équilibre

**C<sub>o</sub> (C<sub>i</sub>)** : Concentration initiale

**C<sub>eq</sub> (C<sub>e</sub>)** : Concentration à l'équilibre

**°C** : degré Celsius

**Cd** : Cadmium

**Cu** : Cuivre

**Ø** : Diamètre

**DO** : Densité optique

**EPA** : Environmental Protection Agency (Agence américaine de protection de l'environnement)

**ε** : Coefficient d'extinction molaire

**g/l** : Gramme par litre

**HCl** : Acide chlorhydrique

**h** : heure

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène

**I<sub>0</sub>** : Faisceau incident

**I** : Faisceau transmis

**k** : Constante d'adsorption à l'équilibre pour le modèle de Freundlich

**K<sub>d</sub> (K<sub>id</sub>)** : Coefficient de distribution de l'adsorbat à l'équilibre entre les phases solide et liquide (constante de la vitesse de diffusion intra-particulaire)

**k<sub>2</sub>** : constante du taux de biosorption

**l** : longueur (épaisseur de la cuve)

**λ** : longueur d'onde

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

**m** : Masse

**μg/L** : Microgramme par litre

**min** : Minute

**mg** : Milligramme

**mg/g** : Milligramme par gramme

**mg/l** : milligramme par litre,

**N** : Normale

**NaOCl**: Hypochlorite de sodium

**NaOH** : Hydroxyde de sodium

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Sulfate de sodium

**n** : Constante du modèle de Freundlich liée à l'intensité d'adsorption

**nm** : Nanomètre

**Pb** : Plomb

**pH** : Potentiel d'hydrogène

**q<sub>e</sub>** : Quantité fixée à l'équilibre

**q** : Quantité fixée

**q<sub>m</sub> (q<sub>max</sub>)** : Capacité maximale de fixation

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation

**s** : Seconde

**t** : Temps

**t<sup>1/2</sup>** : racine carrée du temps

**tr** : tours

**V** : Volume

# Introduction



## Introduction

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau (**Hammami, 2008**).

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent (**Hammami, 2008**).

Pour le grand public, un effluent coloré est obligatoirement pollué et dangereux. Chaque année et d'après le ministère de l'environnement plus de 100 million de m<sup>3</sup> d'eaux usées contenant des colorants ont été rejetées dans l'environnement en Algérie (**Benguella, 2009**).

Le danger des colorants réside dans leur accumulation dont résultent des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé de l'homme (**Benguella, 2009**).

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des organismes naturels moins coûteux tels que les micro-organismes (bactéries, champignons, algues, .....). En plus, ils jouent un rôle important dans la protection de l'environnement.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant utilisé dans les industries textiles : le bleu Astrazon par biosorption sur une biomasse fongique.

La première partie est une synthèse bibliographique qui comprend deux chapitres, le premier présente la pollution des eaux par les colorants et leur impact sur l'environnement. Le deuxième chapitre; la biosorption par les champignons (*Aspergillus niger*).

La deuxième partie est divisée en deux chapitres, le premier consiste en la présentation des matériels et les méthodes de caractérisation. Le second chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux de la biosorption de colorant.

Enfin, Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

**Première partie**  
**Etude Bibliographique**

*Première partie*  
*Etude Bibliographique*

# **Chapitre I**

# **Pollution des eaux par**

# **les colorants**

*Chapitre I  
Pollution des eaux par  
les colorants*

## **I. La pollution**

### **I.1.Définitions**

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre,...etc.). Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « pollution» (**Bensoman, 2011**).

La définition la plus générale du terme de pollution a été donnée par le 1<sup>er</sup> rapport du conseil sur la qualité de l'environnement de la maison blanche (1965) « la pollution » dit ce rapport « est une modification défavorable du milieu naturel qui apparait , en totalité ou en partie, comme un sous-produit de l'action humaine , au travers des effets directes ou indirectes altérant les critères de répartition de flux de l'énergie , des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et l'abondance des espèces vivantes ( **Ramade, 2000**).

La définition des pollutions est donc très large et elle permet de comprendre aussi bien des polluants d'origine naturelle que des polluants liés à l'activité humaine (anthropique) (**Koller, 2004**).

Plus spécifiquement , la pollution des eaux est le fait de divers types de rejets ponctuels ou diffus , qui apportent au milieu soit des calories (pollution thermique) , soit des substances minérales ou organiques (pollution chimique) , soit des micro-organismes pathogènes (pollution microbienne) (**Degremont, 1995**).

Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines (**Khalifaoui, 2012**).

## **I.2. Classification**

### **I.2.1. Classification selon le type de polluant:**

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique (**Belaroussi et Belkacem, 2014**).

#### **a. Pollution physique**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) (**Belaroussi et Belkacem, 2014**).

#### **b. Pollution chimique**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables (**Belaroussi et Belkacem, 2014**).

#### **c. Pollution biologique**

On distingue deux catégories de polluants d'origine biologique, les micro-organismes et les matières biodégradables. Les micro-organismes comprennent principalement des bactéries mais aussi des protozoaires, des champignons et des virus. Selon **Gaid (1984)** cette pollution devient très dangereuse lorsque les eaux usées sont rejetées dans un milieu récepteur pouvant être utilisé comme moyen de loisirs (eau de mer, lac, rivière .....etc.).

Les principaux composés organiques polluants sont : des lipides, des protides, des glucides et leurs produits de décomposition (**Bousseboua, 1995**).

### **I.2.2. Classification selon l'origine de la pollution**

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

### **a. Pollution domestique**

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.) **(Belaroussi et Belkacem, 2014)**.

### **b. Pollution urbaine**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun **(Groscaude, 1999)**.

### **c. Pollution agricole**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates **(Degremont, 1984)**.

### **d. Pollution industrielle**

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes. A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte **(Belaroussia et Belkacem, 2014)**. A chacune de ces formes de pollution correspond nécessairement une modification du milieu récepteur qui se traduit indirectement et à plus ou moins long terme, par des conséquences néfastes sur l'individu **(Gaid, 1984)**.

### **I.3. L'impact des rejets textiles sur l'environnement**

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants.

Ces derniers sont d'origine synthétique et exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles synthétiques sont des molécules complexes de type anionique ou cationique et peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application (**Benaïssa, 2011**).

Ils sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet sont constituées de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage et se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement (**Ararem, 2010**).

#### **I.3.1. Les dangers à court terme**

Il est nécessaire de traiter les effluents textiles car ils présentent des dangers à court terme:

**a. Eutrophisation** : sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantités importantes peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes de cours d'eau et des eaux stagnantes (**Guivacrch, 2004**).

**b. Sous-oxygénation** : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. **Manahan (1994)** estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

**c. Couleur-turbidité, odeur :** l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et coloration anormales. **Willmott et al. (1998)** ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/l. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### **I.3.2. Les dangers à long terme**

Les effluents textiles présentent des dangers à long terme :

**a. La persistance :** les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles (**Pagga et Brown, 1986**). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance dans les colorants que les groupements alkyles,
- la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.

**b. Bioaccumulation :** si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, compris l'homme, se trouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que la concentration initiale dans l'eau (**Servais, 1999**).

**c. Cancer :** si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (**Ganesh, 1992**).

Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produit d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (**Brown et Devito, 1993**). Les sous-produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. Le chlore est plus utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de  $\mu\text{g/L}$  (**Naidja, 2010**).

Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer (**Zollinger, 1991**).

Selon **EPA (1998)**, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable (**Perrin et Scharff, 1996**).

**Chapitre II**  
**Biosorption par les champignons**  
**(Aspergillus niger)**

*Chapitre II  
Biosorption par les champignons  
(Aspergillus niger)*

## Introduction

Le traitement des eaux usées a pour objet de diminuer leur charge en matière organique et minérale, avant leur déversement dans le milieu naturel (**Bouziati, 2000**). Compte tenu de la diversité des effluents provenant des activités industrielles de façon générale, nous nous intéresserons à la chaîne de traitement des effluents qui proviennent de l'industrie qui utilise plus les matières colorantes : l'industrie textile.

### II.1. Les procédés de traitement des effluents colorés

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après **Barclay et Buckley, (2000)**, **kurbus et al. (2002)** se divisent en trois types :

- **Physique**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

- **Chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- Réduction (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

Mais ces traitements ont des limitations comme la formation de sous-produits toxiques et dans des besoins en énergie intensive (**Padmesh et al, 2005**) et sont inefficace dans l'enlèvement de teintures, chères et pas adaptables à une vaste gamme d'eau colorée (**Banat et al, 1996**).

- **Biologique**

De nombreux procédés techniques ont été proposés. Tous font intervenir des mécanismes biologiques. Ils peuvent être aérobie ou anaérobie (**Leclerc et al, 1977**).

Actuellement les recherches s'orientent vers de nouveaux procédés à faible coût, utilisant de nouveaux matériaux d'origine biologique tels que les déchets agricoles, forestiers, microorganismes..... etc (**Benaissa, 2012**).

La décoloration peut être réalisée biologiquement par trois processus différents : biosorption, biodégradation et bioaccumulation. La biosorption est considérée comme la technique préférée et la plus avantageuse que d'autres pour le traitement des eaux colorées (**Kaushik et Malik, 2009**).

### **II.1.1. La biosorption**

L'adsorption est un procédé bien connu pour l'équilibre de séparation et est une méthode efficace pour des applications dans la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques pour sa flexibilité, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre (**Khalifaoui, 2012**).

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques (morts ou vivants) ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants.

La biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) vis-à-vis les micropolluants (**Bensaha, 2010**).

### **II.1.2. Le mécanisme de biosorption**

La structure complexe des microorganismes implique qu'il y a beaucoup de manière pour que le micropolluant soit pris par la cellule microbienne. Les mécanismes de biosorption sont divers et ne sont pas entièrement bien compris. La biosorption peut être considérée

comme une fixation de substances ou leur diffusion à travers la membrane indépendamment du métabolisme cellulaire. La paroi des cellules microbiennes est composée principalement de polysaccharides, des protéines et des lipides qui portent des groupement chargés (carboxyliques, sulfates, phosphates et les groupes aminés) permettant la fixation des micropolluants par différence de charge (**Kugucak, 1988**).

### II.1.3. Les différents types de biosorbants

- **Les bactéries :** **Hu, (1992)**. démontre que les cellules bactériennes ont la capacité d'adsorber les colorants.

**Fein et al (1997)**, ont utilisé *Bacillus subtilis* pour examiner les interactions microbiennes avec le Cd, Cu, Pb et Al.

- **Les algues :** les algues offrent des avantages pour la biosorption par ce qu'elles possèdent des structures macroscopiques qui facilitent la production des particules biosorbants.

**Aderhol et al (1996)**, ont étudié l'efficacité de trois espèces d'algues :

*Ecklonia maxima*, *Lessonia flavicans* et *Duvillea potatorium* qui adsorbent le cuivre, zinc, plomb et cadmium.

- **Les champignons :** Le rôle des champignons dans le traitement des eaux colorés a été grandement étudié (**Azmi et al, 1998; Brar et al, 2006**). En utilisant la culture médiatique peu coûteuse, plusieurs espèces de champignons vivants ou morts ont été utilisés pour la décoloration de l'eau par biosorption (**Fu et Viraraghavan, 2002; Mittal et Gupta, 1996; Kaushik et Malik, 2009**).

- **Miranda et al (1986)** ont observé que le pourcentage d'adsorption des colorants par *Aspergillus niger* était de 10-25%.

- Une autre étude faite par **Zhang et al. (2003)** : démontre que la fixation du colorant bleu 19 par *penicillium oxalicum* est maximale  $\geq$  (60%) au bout des dix premières minutes. En effet une biomasse fongique tel que *penicillium charysogenum* peut fixer l'or à partir d'une solution de cyanure d'or (**Volesky, 1999**).

La biosorption des eaux usées colorées par la biomasse (morte ou vivante) était le sujet de plusieurs études récentes passées en revue (**Pearce et al. 2003**).

**Fu et Viraraghavan, (2001)** ont montré que la capacité de la biomasse morte d'*Aspergillus niger* pour éliminer un colorant (soit basique ou acide) est mieux qu'une biomasse vivante.

## II.2 La biologie de l'*Aspergillus niger*

### II.2.1. Généralité

*Aspergillus sp* est l'un des genres de champignons les plus importants économiquement, bien que l'altération des aliments et la production de mycotoxines figurent en tête de ses caractéristiques (**Belaroussi, et Belkacem, 2014**).

Certaines espèces d'*Aspergillus* sont utilisées dans l'industrie agro-alimentaire et dans l'industrie des produits biotechnologiques notamment pour la production d'enzymes, d'acides organiques (**Benaissa, 2012**) peu d'espèces trouvent des applications industrielles dans le domaine alimentaire ; les plus importantes probablement *Aspergillus niger* (**Abdellaoui, 2007**).

### II.2.2. Taxonomie

La position systématique de l'*Aspergillus niger* est résumée comme suit (**Khalfaoui, 2012**):

Règne : Fungi (Mycota) ;

Embranchement : Amastigomycota

Sous-embranchement : Deuteromycotina (deuteromycetes, fungi imperfecti) ;

Classe : Deutéromycètes

Ordre : Moniliales

Famille : *Moniliacea (mucedinaceae)*

Genre : *Aspergillus*

Espèce : *Aspergillus niger*.

### **II.2.3. Caractères culturels généraux**

Les *Aspergillus* présentent une croissance rapide sur les milieux de culture classiques (gélose au malt, Sabouraud) additionnés d'antibiotiques. Après 48 heures d'incubation, on observe des colonies plates, formées de courts filaments aériens, blancs ; après 96 heures d'incubation, les colonies vont prendre leur teinte caractéristique, brune, verte, jaune ou noire selon les espèces (**Hemsas, 2008**).

L'*Aspergillus niger* pousse rapidement (2-3 jours) sur les milieux de culture classiques (géloses au malt et Sabouraud). La température optimale de croissance varie généralement entre 25 et 30°C, mais *A. niger* peut se développer jusqu'à 42°C (**Tabuc, 2007**).

On observe en 48 heures le développement des colonies filamenteuses plates velouté et blanc.

Leur pigmentation liée à la fructification apparaît en 72 heures (**Zermane, 2010**).

### **II.2.4. Habitat**

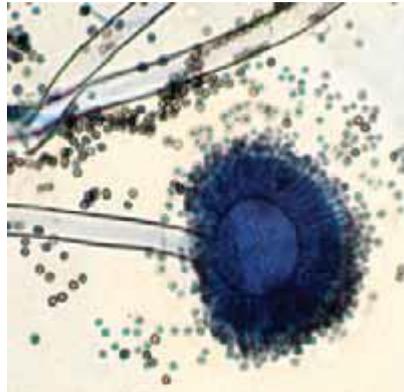
L'*Aspergillus niger* est une espèce cosmopolite, bien que signalée dans le monde entier elle est un peu plus fréquente dans les zones tièdes et les sites exposés au sud. On peut la trouver aussi bien sur les sols glacés, dans les environnements marins que dans les steppes, pâturages, forêts et dunes. Elle est fréquemment retrouvée dans les céréales, les fruits et légumes moisissés, le fourrage, les produits laitiers, les arachides. Elle est très utilisée dans l'industrie agroalimentaire pour la production de divers acides organiques et enzymes (**Naidja, 2010**).

### **II.2.5. Morphologie**

Thalle à croissance lente sur milieu Czapek, à mycélium blanc ou jaune et revers souvent incolore (**Benaissa, 2012**).

**II.2.5.1. Aspect microscopique :** Les têtes conidiennes, bisériées, radiées, sont disposées en plusieurs colonnes brunâtres ou noires. Les conidiophores sont longs atteignant 1,5 - 3 mm, lisses, hyalins ou brunâtres dans leur moitié supérieure. Les vésicules sont globuleuses et entièrement fertiles. Les phialides (7 - 10 x 3 - 3,5 µm) sont portées par des métules brunâtres, de dimensions variables. Les conidies sont habituellement globuleuses, parfois légèrement aplaties. Elles mesurent 3,5 - 5 µm de diamètre, sont brunes, échinulées à très verruqueuses.

Les sclérotes parfois différenciés, sont crème à chamois foncé au début, puis virent au chamois vinacé (**Figure N° 01**) (**Tabuc, 2007**).



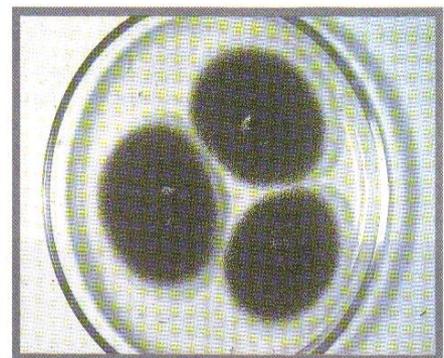
**Figure N°01** : Aspect microscopique d'*Aspergillus niger* (**Tabuc, 2007**).

#### II.2.5.2. Aspect macroscopique

Les colonies d'*A. niger* sont granuleuses, blanches au début, puis jaunes et, à maturité, elles deviennent noires. Le revers des colonies est incolore ou jaune pâle. Sur le milieu Czapek, *A.niger* forme des colonies à mycélium blanc ou jaune, et revers souvent incolore (**Figure N°02**) (**Tabuc, 2007**).



**Figure N°02** : Culture de 7 jours sur gélose au malt à 25°C (**Tabuc, 2007**).

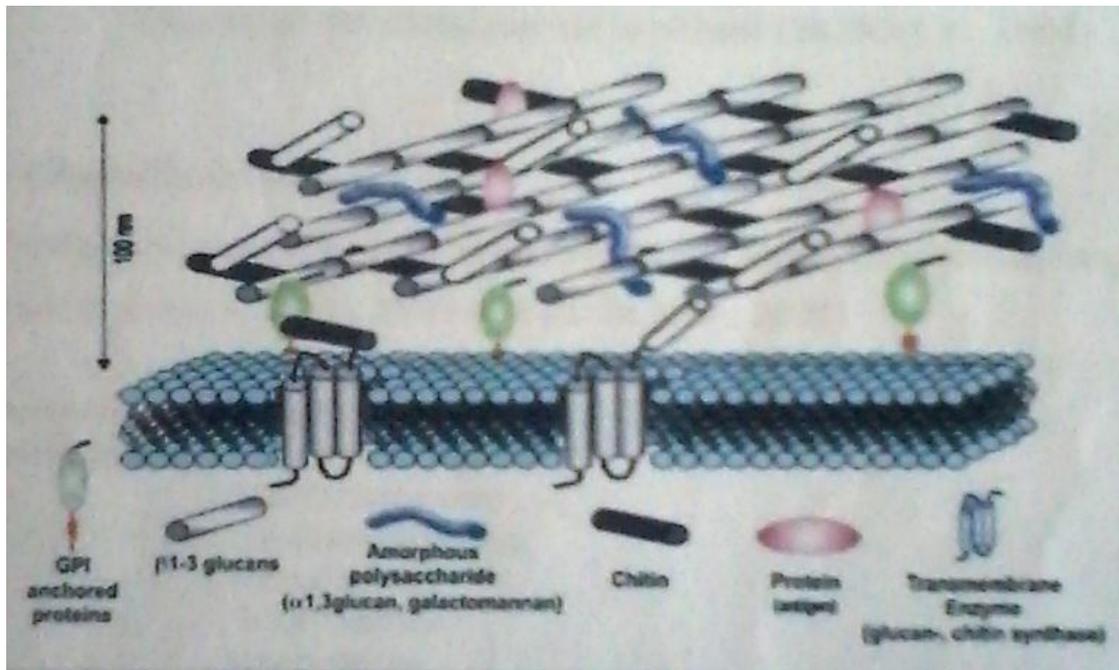


**Figure N°03**: Aspect macroscopique d'*Aspergillus niger* (**Midgley et al. 1998**)

## II.2.6. Paroi d'*Aspergillus*

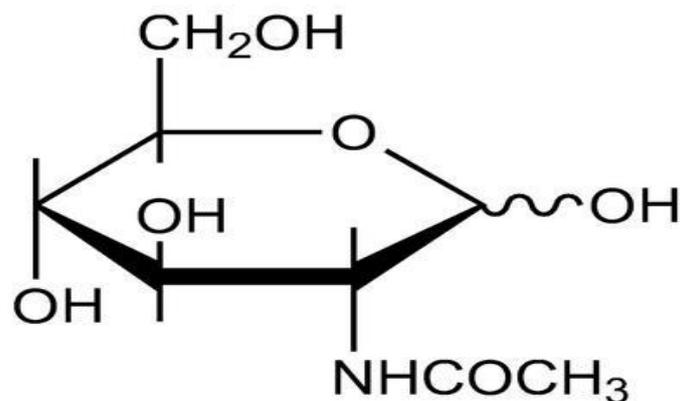
La paroi cellulaire des mycètes sont des structures rigides formées des couches de micro fibrilles semi cristallines de chitine noyées dans une matrice amorphe de  $\beta$  (1-3) glucane, quelques protéines peuvent aussi être présentée (**Benaissa, 2011**).

La paroi cellulaire des *Aspergillus* est principalement composée de  $\beta$  (1-3) glucane, de chitine et de galactomannane (**Kayalto, 2009**) (**Figure N°04**).



**Figure N°04** : la structure de la paroi d'*Aspergillus* (**Kayalto, 2009**)

- **Chitine** : c'est une sorte de cellulose aminée et acétylé dont l'hydrolyse donne de l'acétyl- glucosamine.



**Figure N°05** : Structure de N-Acetyl D-Glucosamine (**Zidani, 2008**)

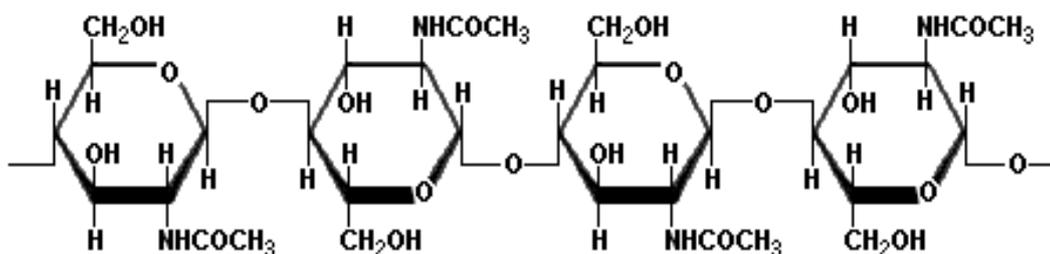


Figure N°06 : Structure de la chitine. (Oubagha, 2011)

### II.2.7. Nature de liaison entre le micropolluant et le biosorbant (*Aspergillus niger*)

L'*Aspergillus niger* inactivée possède des sites sur leur paroi chargée d'électricité négative qui attirent les polluants (colorants, métaux lourds.....), chargés positivement de la solution jusqu'à la saturation de sa paroi où cesse d'adsorption.

D'après **Berthelin (1987)**, le composant cellulaire responsable de cette adsorption dans l'*Aspergillus niger* est N-acétyle D-glucosamine qui provient de l'hydrolyse de la chitine.

Selon **Yizhu et Viraraghavan (2001)**, la paroi d'*Aspergillus niger* indique que les groupes fonctionnels tels que, le phosphate et les groupes carboxyliques pourraient être également important dans la biosorption.

**Deuxième partie**  
**Etude Expérimentale**

*Deuxième partie*  
*Etude Expérimentale*

# Chapitre I

# Matériels et méthodes

*Chapitre I*  
*Matériels et méthodes*

## **1. l'objectif du travail**

Notre travail est basé essentiellement sur la détermination des paramètres (pH, concentration initiale) qui influent sur la capacité biosorptionnelle d'un colorant (bleu Astrazon) utilisé dans l'industrie textile, par une biomasse fongique (*Aspergillus niger*) inactivée.

Cette étude a pour but de tester l'efficacité d'une biomasse fongique à dépolluer une eau chargée en colorant.

## 2. Le protocole expérimental

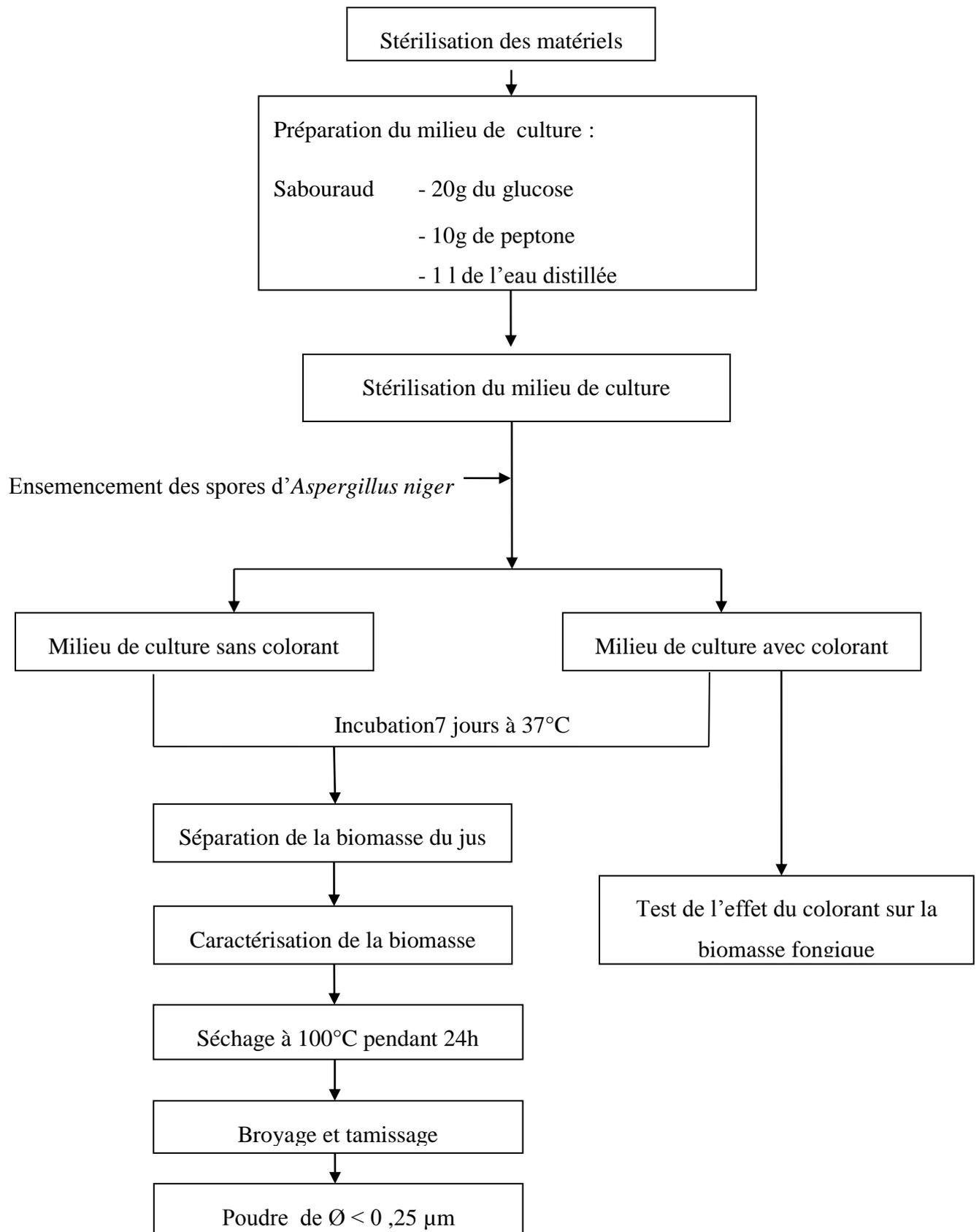
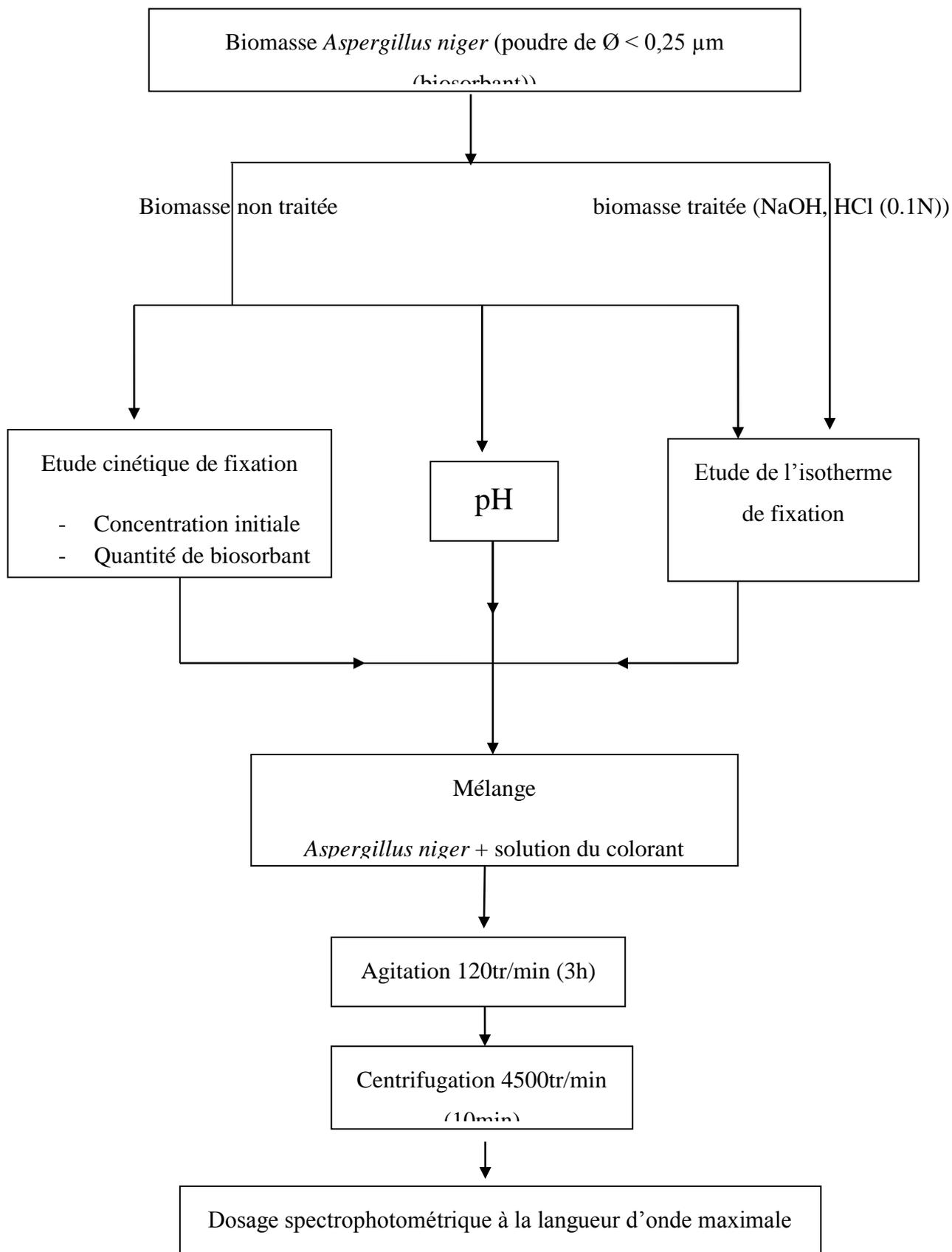


Figure N° 07 : préparation de la biomasse d'*Aspergillus niger* (Dacheb, et al. 2007).



**Figure N°08** : Etude de la biosorption (Dacheb, et al. 2007).

### **3. Matériels et méthodes**

#### **3.1. Matériels**

##### **3.1.1. Appareillages**

- Agitateur magnétique chauffante, Sturat heat-stir SB 162
- Autoclave
- pH mètre
- Balance analytique, AND; GR-200 ES
- Bec Bunsen
- Etuve, Mamert
- Microscope optique, Optika
- Spectrophotomètre UV visible
- Centrifugeuse
- Hotte à flux laminaire

##### **3.1.2. Verreries.**

- Béchers
- Flacon plat de roux
- Boites de pétri.
- Entonnoir.
- Fiole jaugée.
- Flacons.
- Pipettes graduées.
- Tubes à essais
- Cuve

### **3.1.3. Les produits utilisés**

- NaOH
- HCL
- Glucose
- Peptone
- Bleu Astrazon (A-BG)
- Eau distillée

### **3.1.4. Autres matériels**

- Micro pipettes
- Spatule
- Barreaux magnétiques
- Poire.
- Anse de platine
- Pissette
- Mortier
- Tamis

## 3.2. Méthodes

### 3.2.1. Détermination des caractéristiques du colorant

#### ❖ Principe de méthode spectrophotométrique

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert :

$$\text{Log}I_0/I = \epsilon c l \quad (1)$$

Où :  $I_0$  : intensité du faisceau incident.

$I$  : intensité du faisceau émergent.

$C$  : concentration de la solution à analyser.

$\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

$l$  : épaisseur de la cuve

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression  $\log I_0/I$  ainsi l'équation (1) devient comme suit :

$$A = \epsilon.l.C \quad (2)$$

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière: elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode déterminé par étalonnage (Hamsas, 2008).

#### ❖ Détermination de la longueur d'onde maximale

Selon Sofiane (2012), le colorant (A-BG) présente un maximum d'absorption à 655nm ( $\lambda_{\max}$ ).

#### ❖ Courbe d'étalonnage

Nous avons dressé une courbe d'étalonnage qui sert à l'estimation de la quantité du colorant (A-BG), par l'utilisation de différentes concentrations du colorant de 2 jusqu'à 6 mg/l.

Une étude de la variation de la densité optique en fonction de la variation de la concentration du colorant est faite par un dosage spectrophotométrique.

### 3.2.2. Test de l'effet du colorant sur la biomasse fongique vivante

Pour voir si le colorant présente un effet sur la culture nous avons procédé à un ensemencement de deux cultures dans les mêmes conditions sauf que l'une a reçu une quantité de 20 ml du colorant à une concentration de 30mg/l.

### 3.2.3. Traitement chimique de la biomasse fongique

Cette étude est menée afin d'évaluer l'effet de traitement basique et acide de la biomasse d'*Aspergillus niger* sur sa capacité de biosorption du colorant (A-BG).

Une quantité de 3 g est divisée en trois parties. La première partie est mise en suspension de 50 mL de NaOH (0,1N) maintenue en agitation pendant 4h à 20°C. La suspension est ensuite centrifugée à 3000 tr/min pendant 5min. Le culot subit une série de lavages à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH de 7 dans le filtrat. Le culot est ensuite séché à l'étuve (55°C pendant 24h) puis broyé et tamisé. Cette procédure du traitement est répétée avec la deuxième partie mais avec une solution d'HCl (0,1N). La troisième partie est étudiée sans traitement (Sassi, 2011).

### 3.2.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la fixation du colorant

#### 3.2.4.1. Effet du pH

Le pH est un paramètre très important qui affecte non seulement la capacité de biosorption mais également la coloration de la solution ainsi que la solubilité du colorant (Sassi, 2011).

#### ❖ Effet du pH sur la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) (pic)

Pour connaître l'influence du pH sur la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ), nous avons pris des solutions de 10 ml (V) et 20 mg/l (C) à des valeurs du pH : 2 ; 3 ; 5 ; 7 ; 9.

L'ajustement du pH est réalisé par des microajouts d'HCl(0.1N) et de NaOH(0.1N) pour ne pas augmenter le volume de la solution.

Un dosage spectrophotométrique est réalisé à différentes longueurs d'ondes allant de 500 à 700 nm (Dacheb et al. 2007).

### ❖ Effet du pH sur la biosorption

Pour évaluer l'effet du pH sur la fixation du colorant par *Aspergillus niger* inactivée nous avons préparé des solutions du colorant (A-BG) de même concentration 20 mg/l à différentes valeurs du pH 2 ; 5 ; 7 et 9, chaque solution est mis en contact avec une masse (10 mg) d'*Aspergillus niger* et soumis à l'agitation pendant 3 heures à une vitesse de 120 trs/mn environ (Almeida et Corso, 2014). Le mélange de chaque solution est ensuite filtrés et centrifugé à 4500 trs/mn pendant 10 min, le surnageant qui contient la quantité du colorant non fixé est estimé par dosage spectrophotométrique (Dacheb et al. 2007).

#### 3.2.4.2. Etude de l'isotherme de fixation

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant-adsorbat, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration. Les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

D'après Nityanand, et al. (2005), les isothermes d'équilibres les plus utilisé généralement dans la biosorption sont ceux de Langmuir et de Freundlich ; Cette modélisation nous permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption.

L'étude d'isothermes de biosorption est réalisée à pH 5 en mélangeant 20 mL(V) du colorant de concentration initiale ( $C_0$ ) variant de 5 à 60 mg/L avec 10 mg (m) de biosorbant.

Des essais similaires sont effectués pour les biomasses traitées (acide et basique).

Après agitation (3h, 120 tr/min à 20°C) (Almeida et Corso, 2014) et filtration, la quantité du colorant fixée est déterminée par un bilan -matière: (Volesky, 2007)

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$$

Où :  $q$  : la quantité fixée exprimée en mg/g.

$C_i$  : la concentration initiale du colorant, exprimée en mg/l.

$C_e$ : la concentration du colorant à l'équilibre exprimée en mg/l.

$V$ : le volume de la solution exprimée en l.

**m** : la masse de biosorbant exprimée en g.

L'isotherme de biosorption représenté par  $q$  en fonction de  $C_e$  peut être étudiée en utilisant les modèles de Langmuir et /ou de Freundlich ; Le modèle de Langmuir stipule que l'équilibre est atteint lorsque le sorbat sature le sorbant en une monocouche. Il est donné par l'équation suivante (**Langmuir, 1915**) :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Où :  $q_m$  : la quantité maximale du colorant fixée dans les conditions expérimentales sélectionnées

**b** : une constante relatant l'affinité entre le biosorbant et le biosorbat.

La forme linéaire de ce modèle peut s'écrire: (**Ho et al, 2002**)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m \cdot C_e} + \left( \frac{1}{q_m} \right)$$

L'équation donne une droite de pente :  $\frac{1}{b \cdot q_m}$

et l'ordonnée à l'origine est :  $\frac{1}{q_m}$

Le second modèle est celui de Freundlich qui peut être écrit par l'équation:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Où : **k** et **n** sont des constantes de l'équation de Freundlich et qui peuvent être corrélées respectivement à la capacité d'adsorption maximale et à l'intensité d'adsorption.

La forme linéaire de ce modèle peut s'écrire: (**Seker et al, 2008**)

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

la droite obtenue présente une pente égale à  $1/n$ .

et une ordonnée à l'origine égale à  $\log K_f$ .

### 3.2.4.3. Etude de la cinétique de fixation

#### ❖ Effet de la quantité du biosorbant sur la fixation du colorant

Dans les tests de cinétique 250 ml de solution du colorant à 30 mg/L est mélangé à des quantités variables de biomasse (10; 20 et 50mg) durant 3h à 20°C, pH 5 et à une vitesse de 120 tr/min. Des prélèvements (3mL) sont effectués à des intervalles de temps réguliers, ils sont centrifugés (4500tr/min) puis analysés par dosage spectrophotométrique.

#### ❖ Effet de la concentration initiale du colorant sur la fixation

Des essais similaires sont effectués en variant la concentration initiale de la solution colorée (5, 20 et 30 mg/l) avec 10 mg de biomasse. Nous avons suivi la même méthode que la précédente pour le dosage des quantités du colorant non fixées.

#### ❖ Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit:

#### - Modèle du cinétique pseudo second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre (**Kumar et al. 2007**). Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante (**Hameed et al. 2008**):

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

$q_t$  : Quantité adsorbé au temps  $t$  (mg/g),

$t$  : Temps du processus d'adsorption.

$k_2$  : Constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre.

Dont l'intégration donne la forme linéaire :

$$t/q = 1/k_2q_e^2 + t/q$$

- **Modèle de la diffusion intra particulaire**

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux, comme il est déjà mentionné et qui sont les suivantes:

- 1- le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- 3- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macros pores;
- 4- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de **Weber et Morris, (1963)**, portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif, où ils ont montré que la concentration en adsorbat ( $C_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse ( $k_{id}$ ) (**Al Mardini, 2008**).

Le modèle de diffusion intra- particulaire est représenté par l'équation suivante (**Sari et Tuzen, 2008**) (**Martinez et al, 2006**) :

$$q_t = k_{id}t^{1/2}$$

Où :  $k_{id}$  est la constante de la vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ). Elle est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Selon cette équation la représentation  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  est linéaire si ce mécanisme diffusionnel contrôle la cinétique et si ces lignes passent par l'origine alors le transfert de l'adsorbat est contrôlé par la diffusion intra particulaire.

# Chapitre II

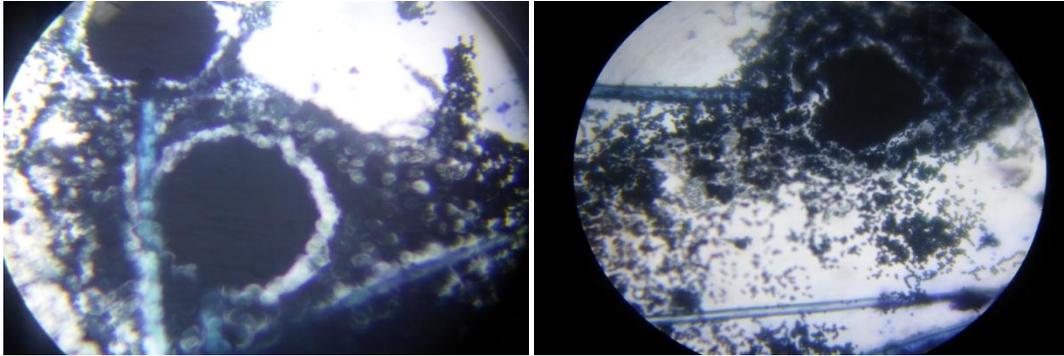
# Résultats et discussions

*Chapitre II*

*Résultats et discussions*

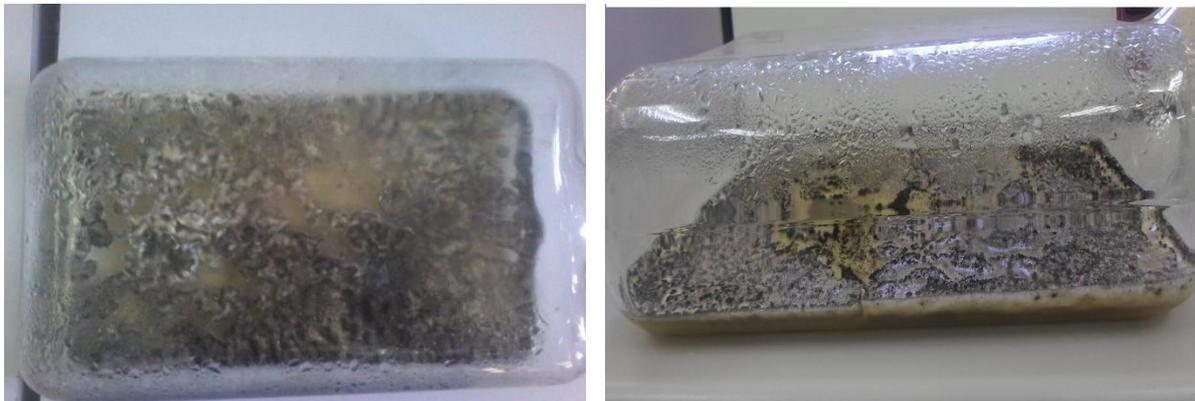
## 1. Caractérisation de la biomasse

La **Figure N°09** représente l'observation microscopique d'*Aspergillus niger* montrant des conidiophores longs dans leur moitié supérieur, des vésicules globuleuses et des **phialides** qui donnent les **conidies**.



**Figure N° 09** : Observation microscopique d'*Aspergillus niger* (X100)

### ❖ l'effet du colorant sur la biomasse fongique vivante



**a.** (avec colorant)

**b.** (sans colorant)

**Figure N°10** : Culture d'*Aspergillus* après 7 jours d'incubation (**a et b**)

La fructification est dominante dans la culture sans colorant prenant en compte le nombre de sporesensemencées qui n'est pas le même pour les deux cultures.

Après séparation du milieu de la biomasse, un dosage spectrophotométrique est réalisé pour le milieu injecté du colorant donnant les résultats suivants :

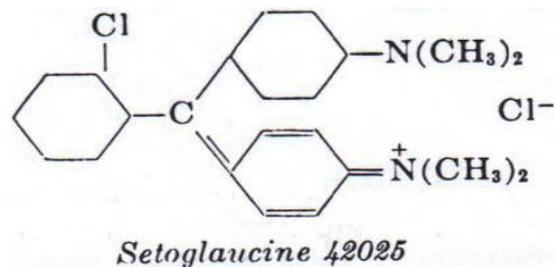
A  $t_0$  la concentration du colorant était : 0,3 mg/l dans 500 ml du milieu ;

A  $t$  (après 7 jours d'incubation) la concentration diminue jusqu'à 0,06 mg/l. ceci peut être expliqué par une biodégradation ou bioaccumulation.

## 2. Détermination des caractéristiques du colorant

### ❖ Généralités sur l'A-BG

Le colorant industriel AB-G ou BB1 (appelé sétoglaucine) est un colorant cationique dont la structure est mentionnée dans la figure ci-dessous



**Figure N°11** : Structure de l'A-BG (Sassi, 2011).

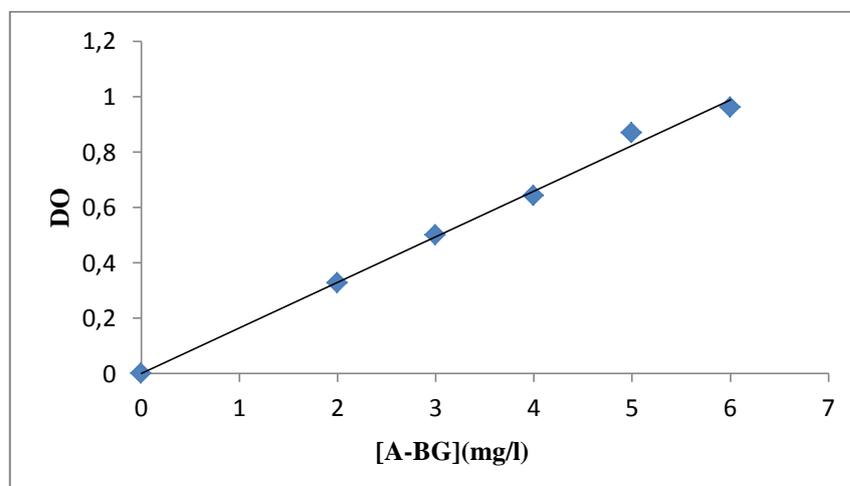
Ce colorant présente les caractéristiques suivantes :

Formule brute :  $C_{23}H_{24}Cl_2N_2$

Chemical Abstracts Service (CAS) : **3521 – 6 – 0**

Colour Index (CI) : **42025**

#### • Courbe d'étalonnage



**Figure N° 12** : Variation de la densité optique en fonction de la concentration du colorant

A-BG

A travers cette courbe nous constatons que l'absorbance croit proportionnellement avec la concentration du colorant, donnant une fonction linéaire dont l'équation :

$$y = 0,1646x + 0,0018$$

Ou :  $y$  : densité optique

$x$  : concentration (c)

Le coefficient de corrélation :  $R^2 = 0,9951$

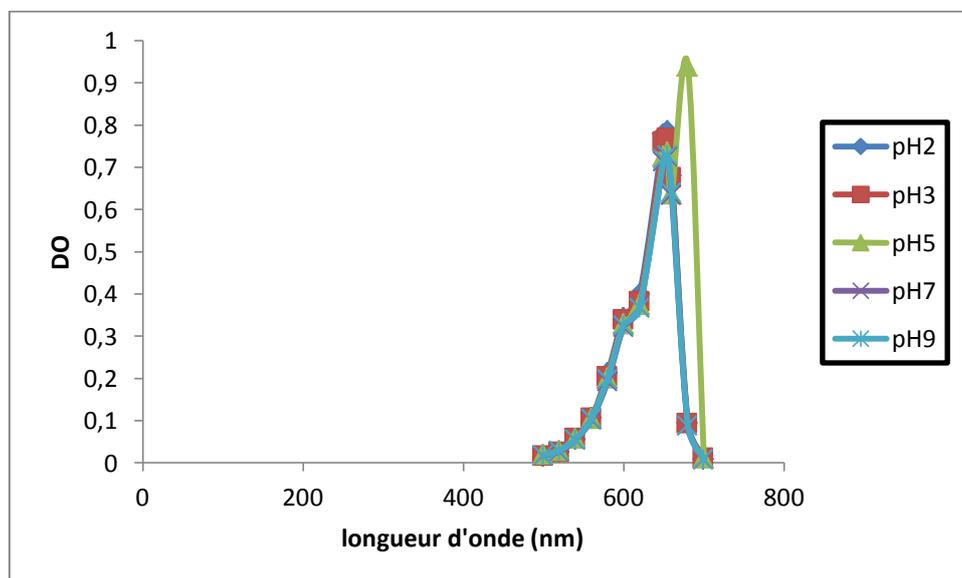
Cette courbe est utilisée pour déterminer la concentration du colorant non fixé.

### 3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la fixation du colorant

#### 3.1. Effet du pH

- l'effet du pH sur la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) (pic)

La **Figure N°13** représente les valeurs de la DO enregistrées de l'A-BG à différentes valeurs du pH.



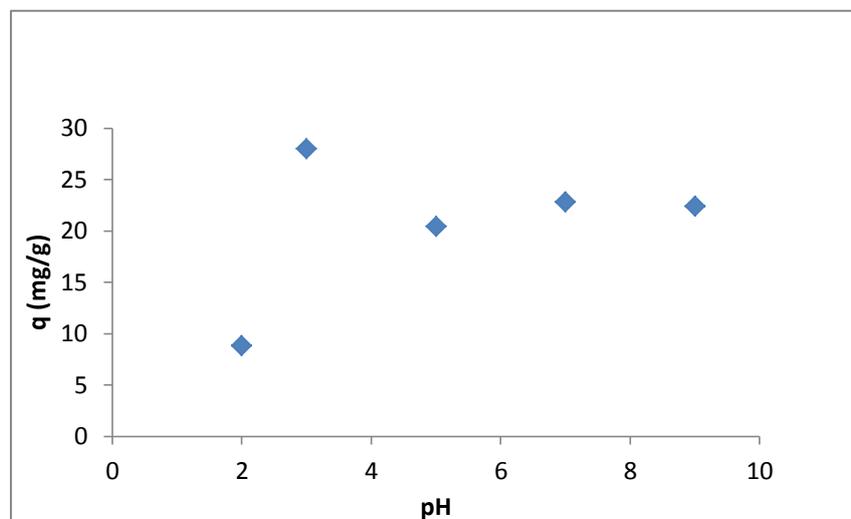
**Figure N°13** : variation de la DO maximale du colorant en fonction du pH

Nous avons remarqué que  $\lambda_{\max}$  du colorant est pratiquement la même pour les différentes valeurs du pH, elle correspond à la longueur d'onde 655 nm.

Donc la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) de bleu Astrazon n'est pas affectée par la variation du pH.

### ❖ l'effet du pH sur la biosorption

La représentation graphique dans la **Figure N°14**, montre l'effet du pH sur la fixation du colorant A-BG par la paroi de l'*Aspergillus niger*.



**Figure N°14 :** Effet du pH sur la fixation de l'A-BG par *Aspergillus niger*

(V = 20 ml, m = 10 mg, T=20°C)

La **Figure N°14** montre que la quantité de l'A-BG fixée augmente avec l'élévation du pH et elle reste constante du pH 5 jusqu'à 9. La fixation du colorant n'est pas affectée par le pH entre 5 et 9. C'est dans ce contexte que nous avons pris la valeur 5 pour étudier la biosorption.

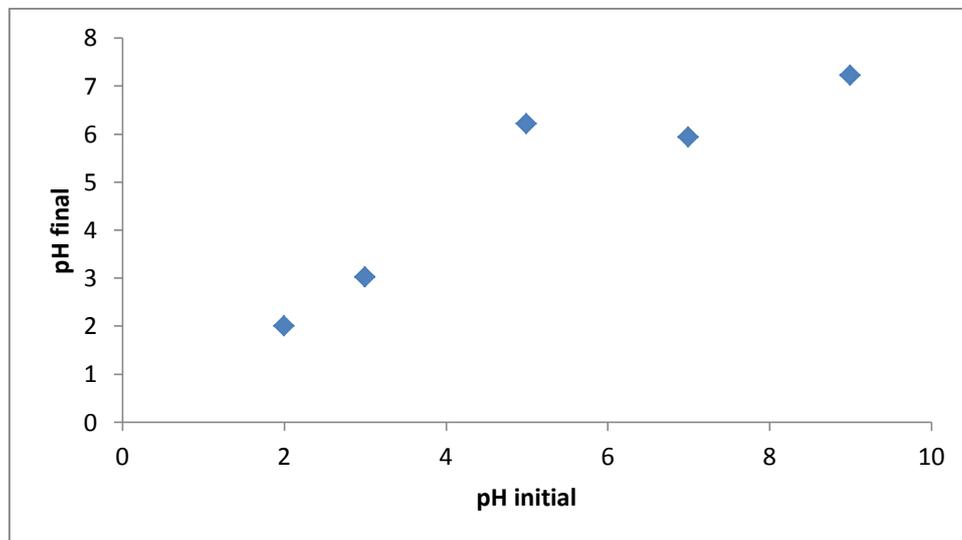
Selon **Duangrat et Siritham. (2004)**, le pH entre les valeurs 3 et 7 n'a pas d'effet significatif sur la fixation de l'Astrazon (6B), ce qui est expliqué par le fait qu'à cet intervalle du pH le colorant cationique est toujours chargé positivement.

Le pH initial d'une solution du colorant influe sur la chimie de la molécule du colorant et de la biomasse fongique (**Yuzhu et Viraragavan, 2003**).

Selon **Prescott et al. (2003)**, la nature et le degré de la charge des enveloppes cellulaires varient avec le pH.

D'après **Bhole et al. (2004)**, l'acidité du milieu élimine les charges négatives de la paroi de biosorbant ce qui diminue la fixation du colorant. C'est ce que nous avons obtenu pour les valeurs du pH inférieur à 3.

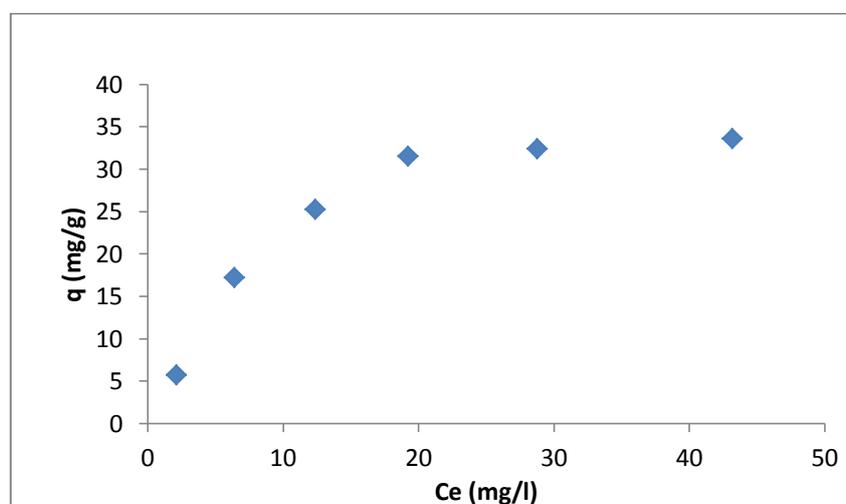
Afin de voir si le pH initial de la solution du colorant reste constant tout au long du processus de biosorption, une mesure du pH final est effectuée pour chaque solution. Généralement à des faibles valeurs du pH, on n'observe pas de changement (**Figure N°15**) ; tandis qu'à des valeurs élevées il diminue pour être en faveur de la fixation. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à un pH élevé, le transfert des protons des cellules fongiques conduit à diminuer le pH du milieu (**kabbout et Taha, 2014**).



**Figure N°15** : Variation du pH durant la biosorption du colorant

### 3.2. Étude de l'isotherme de fixation

La **Figure N°16** représente l'isotherme d'équilibre de l'A-BG.



**Figure N°16** : Isotherme de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute  
(pH 5, V = 20 ml, m = 10 mg, T=20°C)

Les isothermes d'adsorption ont été classées par **Giles et al. (1960)** en quatre principales classes (S, L, H, C) pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu associé à ces isothermes, est basée sur les pentes initiales et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté.

En observant la **Figure N°16**, et en se référant à la classification de Giles, nos isothermes de biosorption répondent au type L. en effet, on remarque qu'aux faibles concentrations de l'A-BG (de 0 à 20 mg/l), la concavité des isothermes est tournée vers le bas. Selon **Barka, (2008)**. Cela traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Cette classe est observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolés est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (**Dearra et Nkiranyi, 2012**).

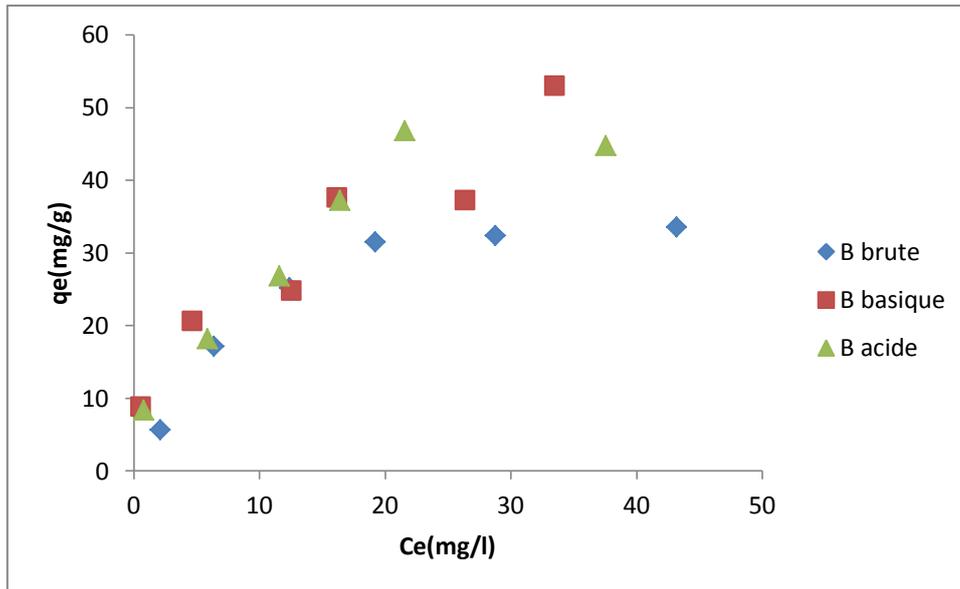
La quantité fixée est importante pour des faibles concentrations, puis augmente avec un maximum (33,6 mg/g) pour des concentrations à l'équilibre supérieur à 30 mg/l.

Selon **Volesky et al. (2000)** la fixation de certains micropolluants par certaines biomasses dépend de plusieurs facteurs tels que :

- le nombre, l'accessibilité et la nature chimique des sites de fixation ;
- l'affinité entre le site et la molécule de polluant ;

### **3.3. Etude de l'effet du traitement chimique**

Dans le but de comparer l'efficacité de fixation du colorant par les biosorbants utilisés (brute, acide et basique) nous avons présenté sur la **Figure N°17** les isothermes de leur biosorption.



**Figure N°17 :** Isotherme de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées (pH 5, V = 20 ml, m = 10 mg, T=20°C)

A des faibles concentrations les points sont confondus, au-delà de 20 mg/l et jusqu'à l'équilibre les biomasses traitées présentent une légère augmentation.

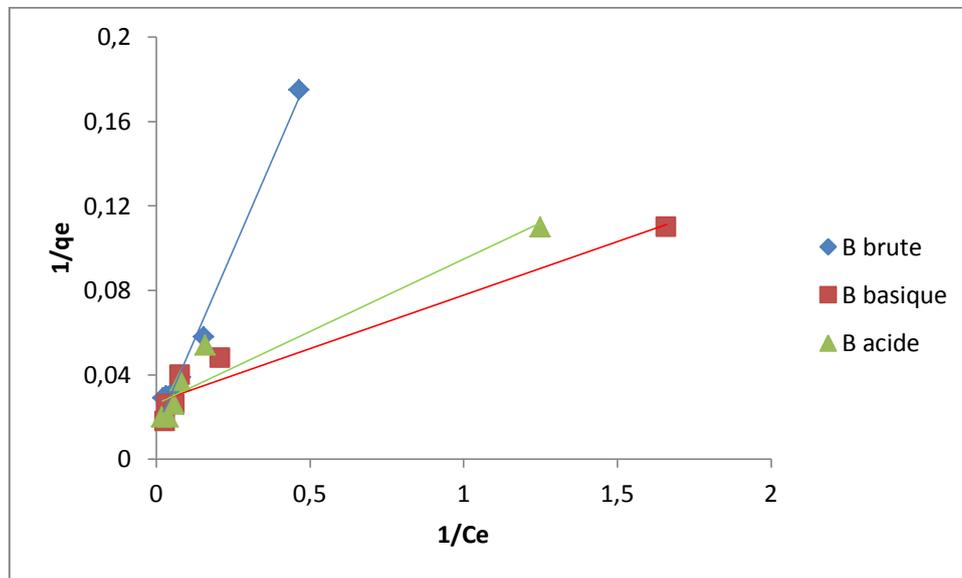
En comparant la quantité maximale fixée à l'équilibre de l'A-BG (expérimentalement) par la biomasse traitée (acide : 44,8 mg/g, et basique : 52,96 mg/g) par rapport à celle fixée par la biomasse brute (pour laquelle elle est de 33,6mg/g), nous déduisons que notre colorant présente une affinité plus importante pour le matériau traité (beaucoup plus pour le basique) que pour le matériau brute.

Cette comparaison nous renseigne que notre traitement chimique a provoqué des changements au niveau du biosorbant de départ. En effet, selon **Clervil, (2007)**, les traitements ont pour effet de renforcer les propriétés physico-chimiques (porosité, fonction de surface, surface spécifique, éléments constitutifs) ainsi que la structure d'un biosorbant.

### 3.4. Modélisation

#### 3.4.1. Modèle de Langmuir

Ci-dessous la **Figure N°18** d'essai de modélisation de l'isotherme de biosorption de la biomasse brute et celles traitées à l'HCl et NaOH (0.1N) à pH5 et à T= 20°C.



**Figure N°18** : Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées selon le modèle de Langmuir

Le **Tableau N° 01** présente les paramètres relatifs au modèle de Langmuir pour les isothermes de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées.

**Tableau N° 01** : Paramètres du modèle de Langmuir pour la biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées

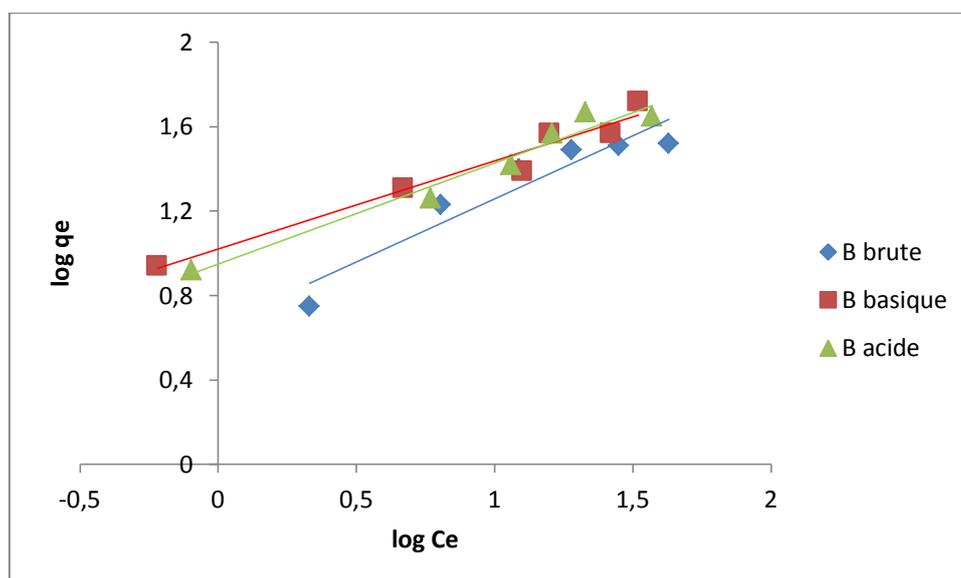
	$q_{\max}$ (mg/g)	$b$	$R^2$	Equation
<b>B. brute</b>	67,56	0,043	0,99	$y = 0,3376x + 0,0148$
<b>B. basique</b>	36,90	0,053	0,9433	$y = 0,0507x + 0,0271$
<b>B. acide</b>	38,31	0,038	0,9212	$y = 0,0687x + 0,0261$

La linéarisation des isothermes d'adsorption du colorant par l'*Aspergillus niger* est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Les valeurs de  $q_{\max}$  confirment l'affinité d'adsorption du colorant sur la biomasse brute que celle traitée chimiquement.

### 3.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes.

Ci-dessous la **Figure N°19** des résultats de l'essai de modélisation de l'isotherme de biosorption par la biomasse brute et traitées selon le modèle de Freundlich.



**Figure N°19** : Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées selon le modèle de Freundlich

Le **Tableau N°02** présente les paramètres relatifs au modèle de Freundlich pour les isothermes de biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées.

**Tableau N° 02** : Paramètres du modèle de Freundlich pour la biosorption de l'A-BG par la biomasse brute et celles traitées.

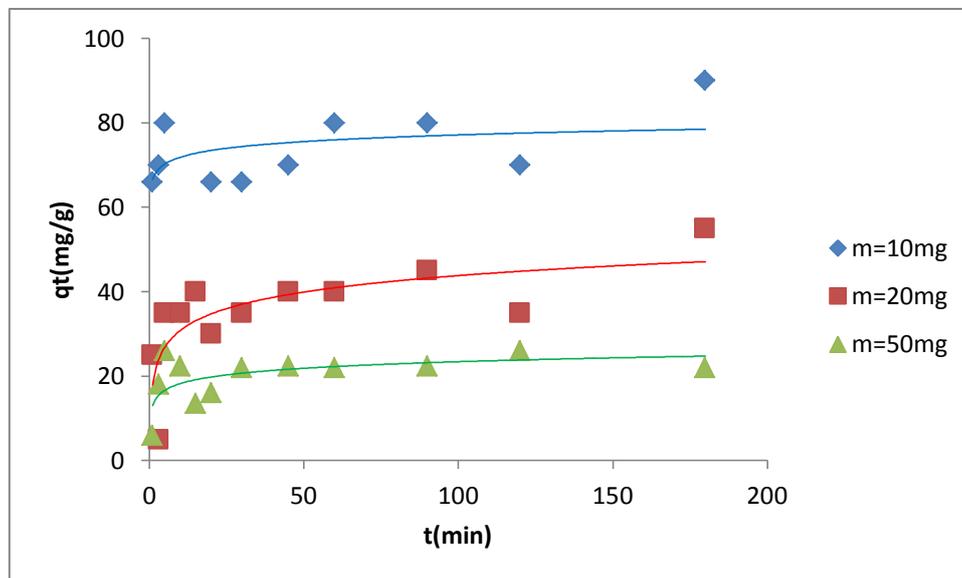
	$K_f$	$n$	$R^2$	Equation
<b>B brute</b>	4,56	1,67	0,8995	$y = 0,5986x + 0,6596$
<b>B basique</b>	10,49	2,39	0,9558	$y = 0,4171x + 1,0211$
<b>B acide</b>	8,88	2,08	0,9605	$y = 0,4788x + 0,9486$

Selon les **Figures N°18 et 19**, la biosorption de l'A-BG par l'*Aspergillus niger* suit beaucoup mieux le modèle de Langmuir ( $R^2=0,99$ ) pour la biomasse brute qui présente une meilleure fixation (67,56 mg/g) tandis que le modèle de Freundlich est mieux applicable pour les biomasses traitées.

### 3.5. L'étude cinétique de fixation du colorant

#### 3.5.1. Effet de la quantité de biosorbant sur la fixation du colorant

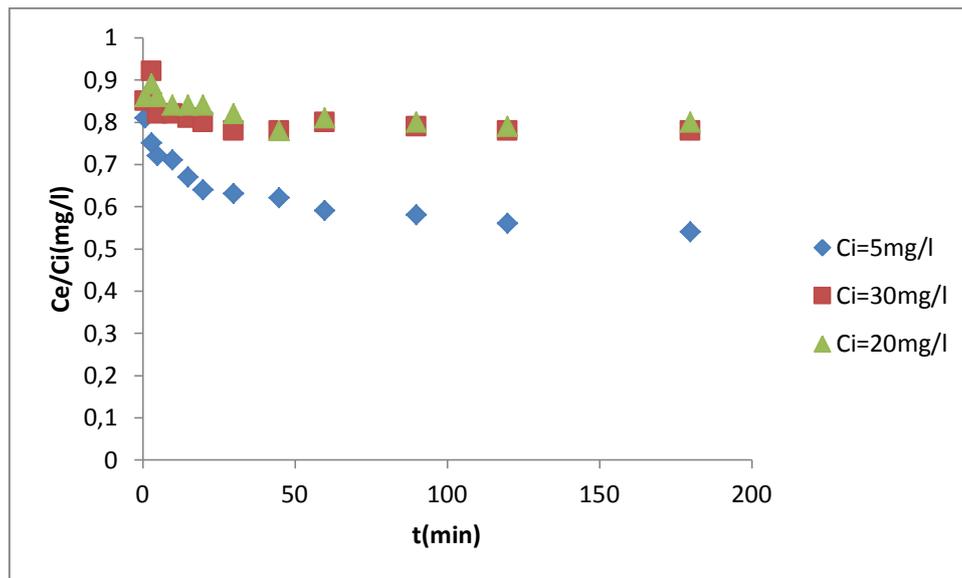
L'effet de la masse du biosorbant (*A.niger*) sur l'élimination de l'A-BG est indiqué sur la **Figure N°20**, il apparait d'une part que la fixation de l'A-BG augmente rapidement durant les premières minutes, puis après 30 mn, la réaction de biosorption atteint le plateau avec un taux de fixation ne dépassant pas 25 mg/g et 50 mg/g pour les quantités de biosorbant de 50 mg et 20mg respectivement et 80 mg/g pour la quantité de 10 mg d'*Aspergillus niger*.



**Figure N° 20** : Influence de la quantité du biosorbant sur la capacité de fixation du colorant (A-BG) (pH 5, V = 250 ml, C= 30 mg/l, T=20°C)

A faible dose on remarque une meilleure fixation, par contre à forte dose les sites ne sont pas accessibles, ceci est aussi expliqué par **Gupta et Rastogi, (2008)**, à forte dose de biosorbant, la disponibilité des sites à haute énergie diminue et une large fraction des sites à basse énergie sont occupés ce qui a pour conséquence la diminution de la capacité de fixation. Cette diminution est expliquée par l'agrégation de la biomasse à forte dose ce qui provoque une réduction de l'aire de la surface effective pour la biosorption (**Sari et Tuzen, 2008**).

### 3.5.2. Effet de la concentration initiale du colorant sur la fixation



**Figure N°21** : Cinétique de fixation de l'A-BG en fonction de la concentration initiale (pH=5, V = 250 ml, m = 10 mg, T=20°C)

D'après la **Figure N°21**, la cinétique de décoloration est maximale pendant les 30 premières minutes et se stabilise au-delà pour les concentrations initiales de 5 à 30 mg/L.

Nous constatons que la valeur de la concentration fixée par la biomasse à l'équilibre est plus importante dans la solution de faible concentration initiale du colorant dont le biosorbant s'exprime mieux.

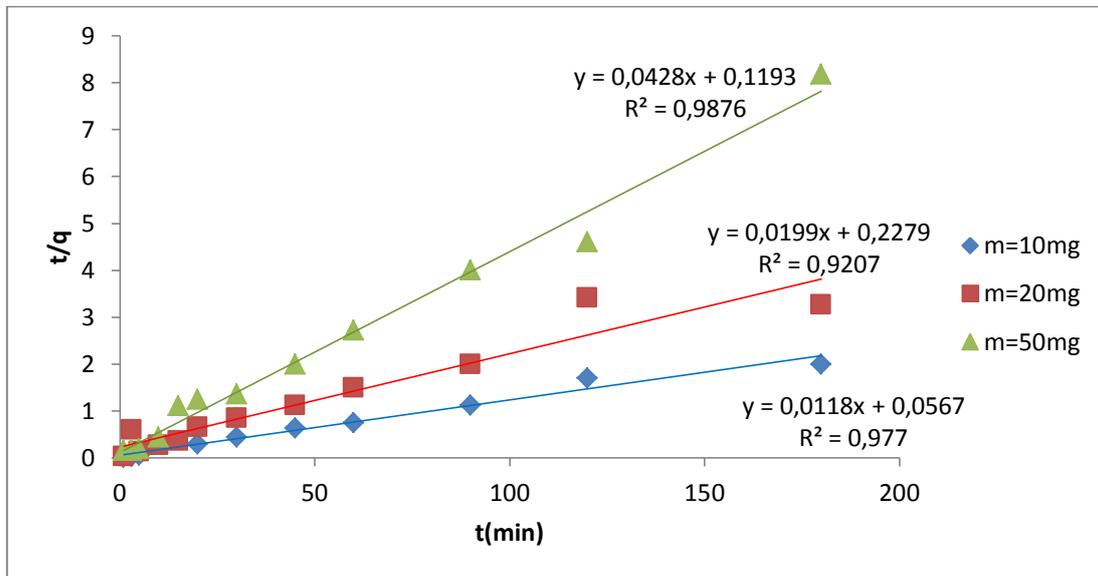
Dans un système de biosorption la prédiction de la vitesse du processus de biosorption ainsi que le temps de résidence du biosorbat sont des facteurs importants. Beaucoup de modèles cinétiques sont disponibles pour comprendre le comportement du biosorbant ainsi que le mécanisme contrôlant le processus de biosorption (**Saha et al. 2001**; **Svecova et al. 2006**).

Dans notre étude nous avons testé les modèles de second ordre et de diffusion intraparticulaire.

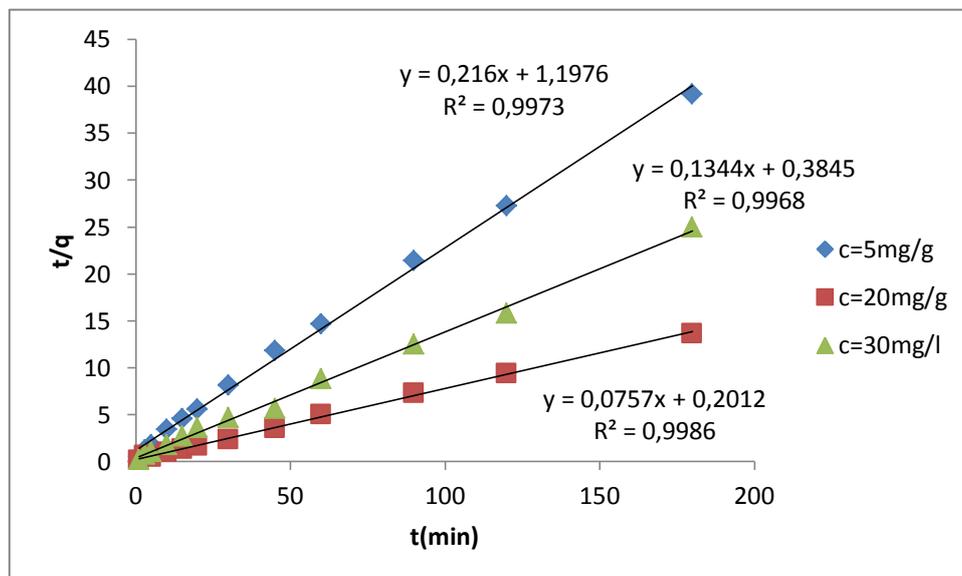
### 3.5.3. Modèle de pseudo second ordre

La cinétique de biosorption, représentant le taux d'élimination du biosorbat contrôlé par le temps de résidence de ce dernier dans l'interface solide-liquide, est la caractéristique principale définissant l'efficacité sorptionnelle (**Cruz et al. 2004**). Les données de l'étude cinétique sont analysées en utilisant le modèle de pseudo second ordre

D'après les **Figure N°22 et 23**, il est à noter que le modèle de pseudo second ordre est parfaitement adapté, pour décrire les concentrations et les masses utilisées avec un coefficient de corrélation dépassant 97%.



**Figure N°22 :** Cinétique de pseudo second ordre de biosorption de l'A-BG par l'*Aspergillus niger* pour différentes quantités de biomasse.



**Figure N°23:** Cinétique de pseudo second ordre de biosorption de l'A-BG par l'*Aspergillus niger* pour différentes concentrations du colorant.

Dans le **Tableau N°03** sont confinés les différents paramètres calculés à partir des courbes représentées sur les **Figures N°22 et 23**, il est à remarquer que les différents coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,97 ce qui montre que ces études cinétiques suivent bien le modèle de second ordre.

**Tableau N° 03 : Paramètres de la cinétique de second ordre**

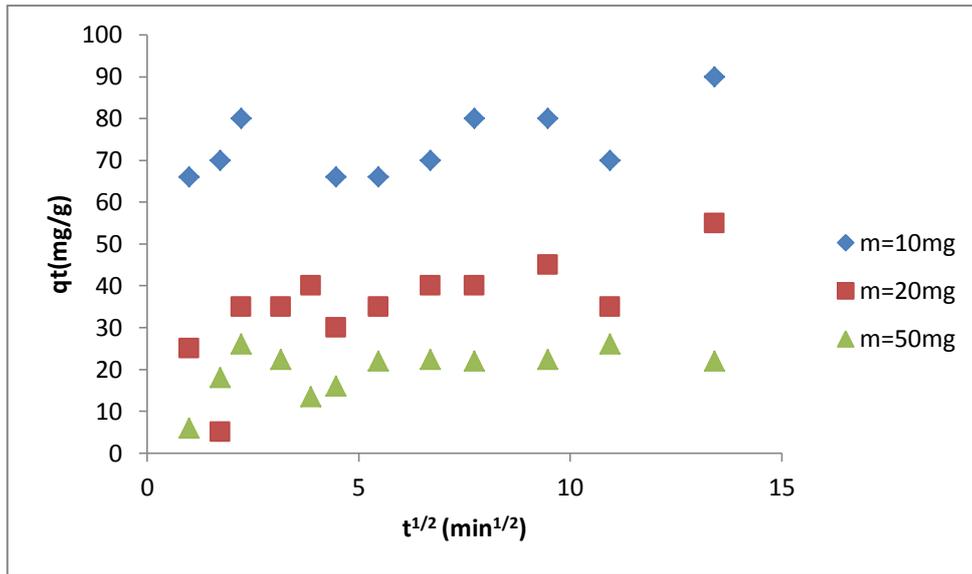
		$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (mg/g.mn <sup>-1/2</sup> )	$R^2$
<b>quantité de biosorbant (mg)</b>	10	84,74	0,0024	0,977
	20	50,25	0,0017	0,9207
	50	23,36	0,015	0,9876
<b>Concentration Initiale (mg/l)</b>	5	4,62	0,038	0,9973
	20	13,21	0,028	0,9986
	30	7,44	0,046	0,9968

#### 3.5.4. Modèle de la diffusion intra-particulaire

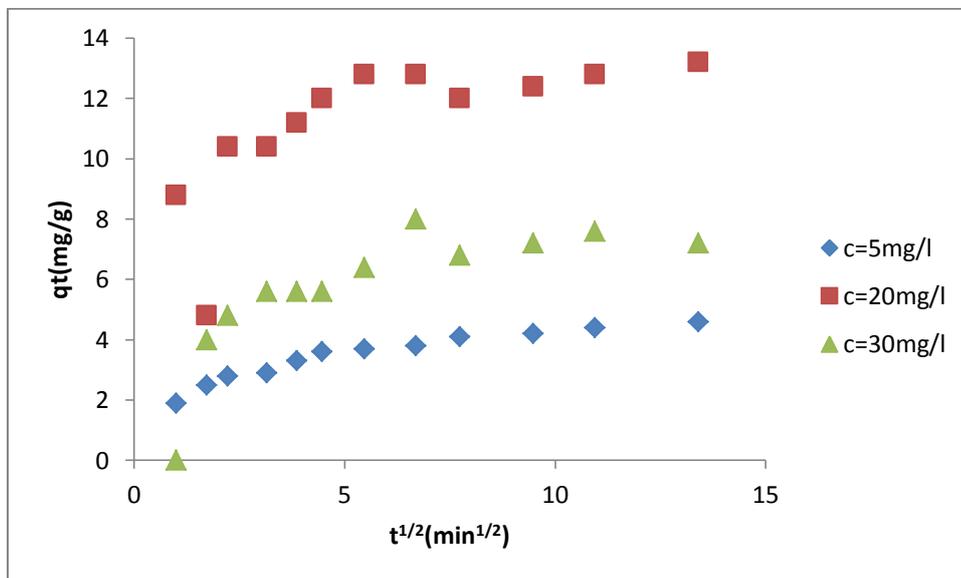
Le modèle de second ordre inclut les différentes phases du processus de biosorption (les diffusions externe et intraparticulaire ainsi que l'adsorption) et n'identifie pas les étapes contrôlant les mécanismes d'adsorption. Afin de remédier à cela il est nécessaire de faire appel au modèle traitant la diffusion intra particulaire (**Han et al. 2010**).

Pour les deux paramètres étudiés (concentration initiale, quantité de biosorbant), les courbes représentées sur les **Figures 24et 25** présentent trois parties distinctes: une première phase rapide correspondant à la diffusion externe, une deuxième phase plus lente et qui est expliquée par la diffusion intra particulaire et l'étape d'équilibre correspondant au plateau (**Nadeem et al. 2009**). D'autre part, selon **Han et al. (2010)**, lorsqu'il existe plus d'une phase la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitant du processus de biosorption.

Dans le cas contraire d'autres mécanismes peuvent contribuer au transfert de matière (**Gupta et Rastogi, 2008**).



**Figure N°24** : Effet de la quantité de biomasse sur la diffusion intraparticulaire du colorant.



**Figure N°25** : Effet de la concentration de l'A-BG sur sa diffusion intraparticulaire

Les courbes représentées sur les **Figures N°24 et 25**, présentent des allures similaires et chacune comporte plusieurs phases donc nous pouvons dire que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul phénomène contrôlant le processus de biosorption (Ababoul, et al. 2002).

**Conclusion**



## Conclusion

La biosorption constitue un nouveau procédé de traitement biologique efficace et bon marché. En effet l'utilisation de biomasse fongique s'avère une option pour le développement d'un procédé économique et non polluant pour le traitement des eaux usées.

La biomasse morte permet de fixer des micropolluants à partir de solutions diluées selon le processus de la biosorption et c'est grâce aux différents groupements fonctionnels existant à la surface de la cellule.

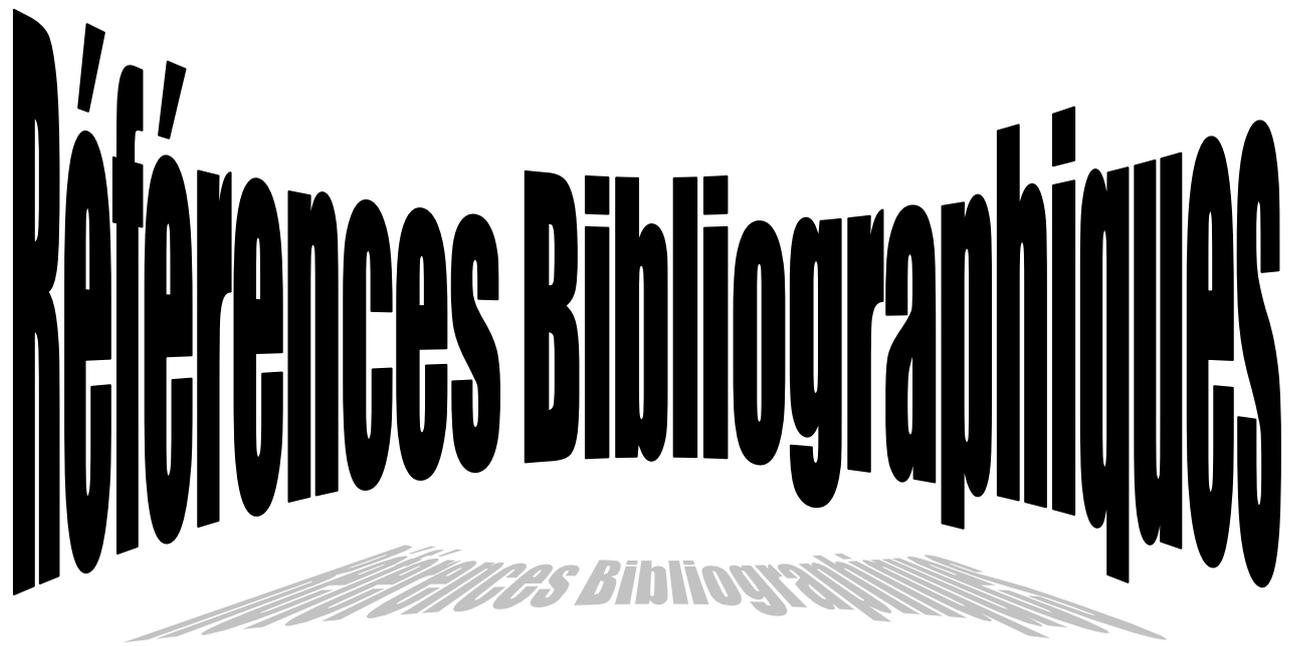
C'est dans ce cadre que nous avons testé une biomasse d'*Aspergillus niger* dans la biosorption d'un colorant industriel textile sous l'influence de certaines conditions opératoires, on est parvenu aux résultats ci-dessous :

- Le test de l'effet du colorant sur l'*A. niger* vivante montre qu'il y a une influence de ce dernier sur cette biomasse.
- Le pH n'a aucun effet sur la longueur d'onde maximale du colorant A-BG.
- le pH de la solution présente une influence sur la capacité de fixation de l'A-BG par le biosorbant à des valeurs du  $\text{pH} < 3$  et elle apparaît stable pour les valeurs de pH allant de 5 à 9.
- les isothermes de biosorption étudiées sont de type L (Langmuir) selon la classification de Giles.
- les Modèles Langmuir et Freundlich sont applicable dans la fixation de l'A-BG par *Aspergillus niger*. La biosorption suit beaucoup mieux le modèle de Langmuir ( $R^2=0,99$ ) pour la biomasse brute qui présente une meilleure fixation (67,56 mg/g) tandis que le modèle de Freundlich est mieux applicable pour les biomasses traitées.
- *A. niger* est un biosorbant efficace dans l'élimination de l'A-BG dont le maximum de la matière colorante éliminée avec une concentration initiale de 5 mg/l et une quantité minimale (10 mg) de biomasse durant les 30 premières minutes.
- Les données obtenues indiquent que les cinétiques de biosorption suivent en général, le modèle de second ordre. Le mécanisme de biosorption du colorant est expliqué en partie par le modèle de diffusion intraparticulaire qui ne semble pas être le seul mécanisme contrôlant le processus de biosorption.

Comme perspectives à réaliser dans le futur :

- ✚ Confirmation de ces résultats obtenus et étude de l'effet d'autres paramètres expérimentaux sur la cinétique de sorption de ce colorant par ce matériau testé pour un but d'optimisation.
- ✚ Utilisation des autres substances naturelles dans l'élimination des différents polluants ainsi d'étudier et d'appliquer d'autres modèles linéaires et non linéaires pour l'adsorption et l'étude cinétique.
- ✚ Amélioration des capacités de sorption de ce biosorbant vis-à-vis d'un colorant donné.

# Références Bibliographiques

The image features the title 'Références Bibliographiques' in a large, bold, black, sans-serif font. The text is slightly curved and has a grey shadow cast beneath it, giving it a three-dimensional appearance. The background is plain white.

## Références bibliographiques

- **Ababou1, N. Meziane, D. Kherbeche1a. Chaqroune, A. (2002).** *Etude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine.*
- **Abdellaoui, R. (2007).** *Obtention et Caractérisation d'une Enzyme Coagulant le Lait D'Aspergillus niger Isolé du Sol de la Région de Boumerdes.* Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara de Boumerdes.
- **Al Mardini, F. (2008).** *Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles.* Thèse de Doctorat. Université de Poitiers.
- **Almeida, E. J. R. et Corso, C.R. (2014).** *Comparative study of toxicity of azo dye procion red MX-5B following biosorption and biodegradation treatment with the fungi Aspergillus niger and Aspergillus terreus.* Pp 317-322.
- **Ararem, F. (2010).** *Synthèse et caractérisation de biopolymères Application au piégeage de colorants.* Mémoire de Magister, Université d'Oran Es-Sénia.
- **Banat, M. Nigam, P. Singh, D. Marchant, R. (1996),** Microbial decolorization of textile–dye-containing effluents: a review, *Bioresour. Technol.* 58, Pp 217–227.
- **Barclay et Buckley (2000), kurbus et al. (2002).** *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group.* University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission.
- **Barka, N. (2008).** *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté.* Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, Université Ibn Zhor, p 177.
- **Belaroussi, A. Belkacem, S. S. (2014).** *Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles.* Mémoire de Master, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- **Benaissa, Akila. (2011).** *Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif.* Thèse du Doctorat, Université Mentouri, Constantine.
- **Benaissa, Asmaa. (2012).** *Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle.* Thèse de Master, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie.
- **Benguella, B. (2009).** *Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution.* Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen.

- **Bensaha, S. (2010).** *La décontamination des eaux usées sur un support naturel.* Thèse de Magister. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- **Bensoman, A. (2011).** *Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite.* Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. P 4-6-9.
- **Berthelin, J. (1987).** La recherche mensuelle n° 188, Pp 720-725.
- **Bhole, B. D. Ganguly, B. Madhuran, A. Deshpande, D. et Joshi, J. (2004).** *Biosorption of methyl violet, basic fuchsin et their mixture using dead fungal biomass,* Curr. Sci., 86(12), 1641–1645.
- **Bousseboua, H. (1995).** *Elément de microbiologie générale.* Edition de l'université Mentouri, Constantine.
- **Bouziani, M. (2000).** Eau de la pénurie aux maladies, Ed. ibn khaldoun, P 247.
- **Brown, M.A. Devito, S.C. (1993),** Predicting azo dye toxicity. Critical review in Environ. Sc & Techn, 12, 3, Pp405- 414.
- **Clervil, E. (2007).** *Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux.* Mémoire d'Ingénieur, Faculté des Sciences de Génie et d'Architecture Université de Quisqueya, p 46.
- **Cruz, C. C. V. da Costa, A. C. A. Henriques, C. A. Luna, A. S. (2004).** *Kinetics modeling and equilibrium studies during cadmium bio sorption by dead Sargassum Sp. Biomass,* Bioresource Technol. 91 issue 3 (2004) 249-257.
- **Dacheb, L. Simerabet, A. Belghazi, H. (2007).** *Biosorption des deux colorants des industries textiles "Rouge et jaune Astrazon " par une biomasse inactivée "Aspergillus niger".* Mémoire des Etudes Supérieures, Université Ibn Khaldoun, Tiaret.
- **Dégrémont, (1984).** *Mémento Technique de l'eau,* 7ème Edition Dunod, Paris (France).
- **Dégrémont. (1995).** *Mémento technique de l'eau,* dixième édition Tome 1 chapitre 2, quelles eaux à traiter pourquoi. p 51.
- **Dearra, M. Nkiranyi yves. (2012).** *Etude de la biosorption d'un colorant industriel (A-BG) par une algue marine (Enteromorpha compressa).* Thèse Ibn Khaldoun, Tiaret.
- **Duangrat, I. Siritham, S. (2004).** *Decolorization of basic, direct and reactive dyes by pre-treated narrow-leaved cattail (Typha angustifolia Linn.)* Bioresource Technology 94 299 – 306.
- **Fein et al (1997). Aderhol et al. (1996). Hu, (1992). Miranda et al. (1986). Zhang et al. (2003). Azmi et al, (1998). Brar et al, (2006). Prescott et al. (2003).** cités par **Mahammed, Z. et Sami, N. (2010).** *La décoloration des eaux résiduaires d'une industrie textile*

(SOFACT\_Tissemsilt) par une boue de laiterie traitée chimiquement (NaOH). Thèse en sciences agronomiques. P 18.

- **Fu, Y. Viraraghavan, T. (2000).** *Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger**, Water Quality Res. J.Can, 35, Pp 95–111.
- **Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2001).** *Fungal decolorization of dye wastewaters. a review*, Bioresour. Technol., 79, Pp 251–262.
- **Fu, Y. Viraraghavan, T. (2002).** *Dye biosorption sites in *Aspergillus niger**. Bioresour. Technol., 82, Pp139–145.
- **Gaid, Aek. (1984).** *Epuration biologique des eaux usées urbaines*. Tome 1 p 5-7. Edition: N°: 1247\_05 /84.
- **Ganesh, R. (1992).** Fate of azo dye in sludges. Th: Chim. Virginia Polytechnic Institute and State University: p 193.
- **Groscaude, G. (1999).** « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975.
- **Guivacrch, Z. (2004).** *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée.
- **Gupta, V.K. Rastogi, A. (2008).** *Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium sp.* And *Nostoc sp.* – a comparative study*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 64 Pp 170-178.
- **Han, R. Zhang, L. Song, C. Zhang, M. Zhu, H. Zhang, L. (2010).** *Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode*, Carbohydrate Polymers 79 1140–1149.
- **Hameed, B. H. Mahmoud, D. K. Ahmad, A. L. (2008).** *Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste*. Journal of Hazardous Materials 158, Pp 499–506.
- **Hammami, S. (2008).** *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse de Doctorat de l'Université Paris Est et Tunis El Manar,
- **Hemsas, S. (2008).** *Contribution à l'étude de la Décoloration des eaux sur grignons D'olives valorises, Etude dynamique*. Mémoire du Magister, Université M'hamed Bougara Boumerdès.

- **Ho, Y. S. Porter, J. F. and McKay, G. (2002).** *Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems*, *Water, Air, and Soil Pollution*. 141: 1–33.
- **Kabbout, R. Samir, T. (2014).** *Biodecolorization of textile dye effluent by biosorption on fungal biomass materials*. Health and Environment Department, Public Health Faculty III, Lebanese University, Tripoli,+961, Lebanon Laboratory of Applied Biotechnology for biomolecules, biotherapy and bioprocess.
- **Kaushik, P. Malik, A. (2009).** *Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential*, *Environ. Internat.*, 35(1), Pp 127-141.
- **Kayalto, B. (2009).** Contribution à l'évaluation de la contamination par les métaux lourds, de trois espèces de poissons, des sédiments et des eaux du lac Tchad. Mémoire du diplôme d'études approfondies (DEA), Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro-industrielles, Ngaoundere, Cameroun.
- **Khalfaoui, A. (2012).** *Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane*. Thèse du Doctorat en Sciences en Génie des Procédés Université Mentouri De Constantine.
- **Koller, E. (2004).** *Traitement des pollutions industrielles*. Dunods, paris, p21.
- **Kugucak, (1988).** *Biosorption for recovery of metal from industrial solution biotechnol left*. pp 137-142. *biosorption des deux colorants des industries textiles « rouge et jaune Astrazon ) par une biomasse inactivée « Aspergillus Niger*.
- **Kumar, A. Kumar, S. Gupta, D.V. (2007).** *Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics*, *Hazardous Materials*, 147 155-166.
- **Langmuir, (1915). Weber et Morris, (1963). Cité par Sassi, M. (2011).** *Mise en oeuvre d'une boue de laiterie dans l'élimination des micropolluants*. Thèse de Doctorat. Université Abdelhamid ibn badis, Mostaganem.
- **Leclerc, H. Buttiaux, R. Guillaume, W. (1977).** *Microbiologie appliquée*, doin éditeurs 8, place de l'Odéon 75006-PARIS VI<sup>e</sup> chapitre IV- les eaux usées –pollution-épuration. P 104.
- **Manahan, S. E. (1994).** *Environmental chemistry*, 6e Ed, U.S.A.: Lewis publisher.
- **Martinez, M. Miralles, N. Hidalgo, S. Fiol, N. Villaescusa, I. Poch, J. (2006).** *Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste*. *Journal of Hazardous Materials B133*. Pp 203–211.

- **Midgley, G ; Roderick J. Hay, Y. Vonne M, Clayton. (1998).** Atlas de poche de mycology. Flammarion Médecine Sciences. Paris. P150.
- **Nadeem, R. Nasir, M. H. Hanif, M. S. (2009).** *Pb (II) sorption by acidically modified Cicer arietinum biomass*, Chemical Engineering Journal 150. Pp 40–48.
- **Naidja, L. (2010).** *Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*. Mémoire De Magister, Université Mentouri-Constantine.
- **Nityanand Singh et al. (2005).** *Biosorption of dyes using dead macro fungi effect of dye structure ionic strength and pH*, Department of Civil Engineering Indian Institute of Technology.
- **Niu, H. Volesky, B. (1999).** *Characteristics of gold biosorption from cyanide solution*. J Chem Tech Biotechnol 74:778–784. Internatl Microbiol (2000) 3:17–24© Springer-Verlag Ibérica (2000). Regine H. S. F. Vieira Boya Volesky Biosorption: a solution to pollution?2
- **Oubagha, N. (2011).** *Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique*. Mémoire du Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.
- **Padmesh, T.V.N. Vijayaraghavan, K. Sekaran, Velan, M. (2005).** *Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga*. J of Hazardous Mater. 125 (1-3), Pp 121-129.
- **Pagga, U. Brown, D. (1986).** The degradation of dye stuffs part II: behaviour of dye stuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 4, Pp 479-491.
- **Pearce, C. I. Lloyd, J. R. Guthrie, J. T. (2003).** *The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review*. Dyes Pigments 58, Pp 179–196.
- **Perrin, R. Scharff, J. P. (1996).** « Chimie industrielle », 2<sup>ème</sup> édition, Edition DUNOD.
- **Ramade, F. (2000).** *Dictionnaire encyclopédique des pollutions*, Ed. Ediscience international, p 690.
- **Saha, U. K. Taniguchi, S. and Sakurai, K. (2001).** *Adsorption Behavior of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and Hydroxyaluminosilicate–Montmorillonite Complexes*, SOIL SCI. SOC. AM. J., VOL. 65, MAY–JUNE 2001.
- **Sari, A. Tuzen, M. (2008).** *Bio sorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution using green alga (Ulva lactuca) biomass*. Journals of Hazardous Materials 152. Pp 302-308.
- **Sassi, M. (2011).** *Mise en oeuvre d'une boue de laiterie dans l'élimination des micropolluants*. Thèse de Doctorat. Université Abdelhamid ibn badis, Mostaganem.
- **Seker, A. Shahwan, T. Eroglu, A. E. Yilmaz, S. Demirel, Z. Dalay, M. C. (2008).** *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the bio sorption of aqueous lead (II)*,

*cadmium (II) and nickel (II) ions on Spirulina platensis*, Journals of Hazardous Materials 154. Pp 973-980

- **Servais, P. (1999)**. La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'école nationale des ponts et chaussés. P 49.
- **Sofiane, F.Z. Si youcef, S. (2012)**. *Décoloration d'un colorant industriel par des microorganismes*. Mémoire des Etudes Supérieures, Université Ibn Khaldoun, Tiaret.
- **Svecova, L. Spanelova, M. Kubal, M. Guibal, E. (2006)**. *Cadmium, lead and mercury bio sorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies*, Separation and purification Technology 52. Pp 142-153.
- **Tabuc, C. (2007)**. *Flore fongique de différents substrats et conditions optimales de production des mycotoxines*. Thèse du Doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse et de L'université de Bucarest.
- **Volesky, B. (2007)**. *Biosorption and me*, Water Research, 41. 4017-4029.
- **Volesky, B. (1999)**. *Biosorption a solution to pollution inter mal microbial*.
- **Willmott, N. J. Guthrie, J. T. Nelson, G. (1998)**. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. JSDC, 114, Pp 38-41.
- **Yizhu, F. and Viraraghavan, T. (2001)**. *Removal of Congo ref from au aqueous solution by fungus Aspergillus niger*, Canada.
- **Zermane, S. (2008)**. *Purification de l'acide phosphorique: cas des métaux lourds et des matières organiques*. Thèse du Doctorat, Université Mentouri – Constantine.
- **Zidani, L. (2008)**. *Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par Photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avances (poas)*. Mémoire de Magister, Université de Batna.
- **Zollinger, H. (1991)**. *Color Chemistry –syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publications, New York.

# Annexes



**Annexe I :**



La biomasse d'aspergillus après séparation du jus avant séchage



*A. niger* après tamisage ( $\text{\O} < 0,25 \mu\text{m}$ )

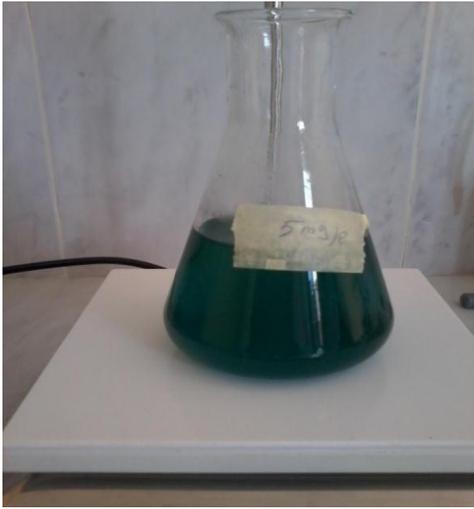
## Annexe II



Les dilutions utilisées pour la courbe d'étalonnage



L'isotherme pour les concentrations 5 et 10 mg/l



L'étude cinétique (quantité de biosorbant 10 ; 20 et 50mg) après 3h d'agitation



L'étude cinétique (la concentration initiale 5 ; 20 ; 30mg/l) avant et après biosorption

**Annexe III :**

**Tableau N° 01:** Les concentrations du colorant préparé à partir de la solution mère (0.2 g/l)

<b>C(mg/l)</b>	5	10	15	25	35	45	60
<b>V (ml)</b>	1,25	2,5	3,75	6,25	7,5	11,25	15

**Tableau N°02 :** Etalonnage du bleu Astrazon

<b>C (mg/l)</b>	0	2	3	4	5	6
<b>DO</b>	0	0,327	0,501	0,643	0,87	0,962

**Tableau N°03 :** L'influence du pH sur la longueur d'onde maximale de l'A-BG

<b><math>\lambda</math></b>	<b>500</b>	<b>520</b>	<b>540</b>	<b>560</b>	<b>580</b>	<b>600</b>	<b>620</b>	<b>650</b>	<b>655</b>	<b>660</b>	<b>680</b>	<b>700</b>
<b>pH2</b>	0,015	0,025	0,056	0,107	0,213	0,344	0,400	0,779	0,787	0,681	0,095	0,009
<b>pH3</b>	0,017	0,026	0,058	0,106	0,205	0,340	0,382	0,761	0,769	0,676	0,094	0,012
<b>pH5</b>	0,02	0,029	0,058	0,105	0,201	0,329	0,375	0,726	0,736	0,637	0,94	0,011
<b>pH7</b>	0,017	0,027	0,055	0,103	0,193	0,322	0,368	0,714	0,725	0,634	0,089	0,008
<b>pH9</b>	0,018	0,029	0,056	0,105	0,198	0,326	0,367	0,7196	0,729	0,641	0,089	0,009

**Tableau N°04 :** L'effet du pH sur la biosorption

<b>pH</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>9</b>
<b>DO</b>	0,656	0,518	0,803	0,692	0,7
<b>F de dilution</b>	4	2	2	2	2
<b>Ce (mg/l)</b>	16	6	9.62	8.2	8.6
<b>Q(mg/g)</b>	8	28	20.76	23.6	22.8

**Tableau N°05 : Variation du pH final en fonction du pH initial**

<b>pH initial</b>	2	3	5	7	9
<b>pH final</b>	2,01	3,02	6,22	5,94	7,23

## Résumé

Cette étude présente les résultats obtenus lors de l'utilisation d'*Aspergillus niger* en tant que biosorbant pour l'élimination d'un colorant (A-BG : Astrazon Brillant) en solution aqueuse. Après sa caractérisation le champignon est cultivé, séché à 100°C, broyé puis tamisé.

Les propriétés de biosorption ont été déterminées en régime discontinu (batch) en fonction du pH, la quantité de biosorbant et la concentration initiale du colorant. Pour voir s'il y a un effet sur la capacité de fixation du colorant, un traitement chimique (acido-basique) de la biomasse fongique est étudié.

Les résultats des essais montrent que la meilleure fixation ( $q_{max} = 67,56\text{mg/g}$ ) est obtenue avec une quantité de biomasse de 10 mg. Les données d'adsorption d'équilibre et les meilleurs ajustements aux données expérimentales sont fournis par les deux modèles de Langmuir et Freundlich aussi bien pour la biomasse non traitée que celles traitées (acide, basique). L'étude cinétique est réalisée en utilisant le modèle de second ordre où le temps correspondant au maximum d'élimination du colorant est de 30 minutes. Les mesures réalisées révèlent aussi que la diffusion intraparticulaire ne présente pas l'unique mécanisme réactionnel contrôlant cette cinétique. Egalement un test de l'effet du colorant sur la biomasse vivante est réalisé.

## Mots clés :

Biosorption - Bleu Astrazone (A-BG) - *Aspergillus niger* - Isotherme d'équilibre - Cinétique - Modèles.

## المخلص

تقدم هذه الدراسة النتائج المحصل عليها من استخدام *Aspergillus niger* كمتص حيوي لإزالة صبغة أزرق الأسترازون (bleu Astrazon A-BG). بعد زرعها جففت في 100 درجة مئوية، سحقت ثم غربلت.

تمت دراسة الامتصاص الحيوي بطريقة متقطعة (batch) بدلالة درجة الحموضة (pH)، الكتلة الحيوية الفطرية والتركيز الأولي للصبغة. لمعرفة ما إذا كان هناك تأثير على قدرة امتصاص الصبغة، تم تحقيق علاج كيميائي (حمضي-قاعدي) للكتلة الحيوية الفطرية.

أظهرت نتائج الاختبار أن أفضل امتصاص (67,56 ملغ/غ) تم الحصول عليه بكمية من الكتلة الحيوية 10 ملغ. بيانات التوازن تتناسب مع البيانات التجريبية التي يقدمها نموذجي (Freundlich -Langmuir) عن الكتلة الحيوية غير المعالجة أكثر من الكتلة المعالجة (الحمضية، القاعدية).

أجريت الدراسة الحركية باستخدام نموذج من الدرجة الثانية حيث الوقت اللازم لإزالة أقصى حد من الصبغة هو 30 دقيقة. تظهر النتائج أيضا أن نموذج الانتشار داخل المسامات لا يعتبر الآلية الوحيدة لمراقبة عملية الامتصاص الحيوي. كما تم إجراء اختبارا لتأثير الصبغة على الكتلة الحيوية الحية.

## الكلمات المفتاحية :

امتصاص حيوي - أزرق الأسترازون (A-BG) - *Aspergillus niger* - متولدات في حرارة ثابتة - حركي - نماذج.

## Abstract

This study presents the results obtained from the use of *Aspergillus niger* as biosorbent for the removal of a dye (A-BG: Brilliant Astrazon) in aqueous solution. After characterizing the fungus is grown, dried at 100 ° C, crushed and sieved.

Biosorption properties were determined in batch system depending on the pH, the amount of biosorbent and the initial concentration of dye. To see if there is an effect on the dye fixing capability, a chemical treatment (acid-base) to the fungal biomass was studied.

The test results show that the best fixation ( $q_{max} = 67,56\text{mg/g}$ ) is obtained with an amount of biomass of 10 mg. The equilibrium adsorption and best fits for experimental data are provided by the two models Langmuir and Freundlich for the raw biomass than those treated (acidic, basic). The kinetic study was performed using the model of the second order where the time corresponding to the maximum dye removal is 30 minutes. The measurements also show that the internal diffusion does not present the unique mechanism controlling the reaction kinetics. Also a test of the effect of the dye on the living biomass is performed.

## Keywords:

Biosorption - Blue Astrozone (A-BG) - *Aspergillus Niger* - Isothermal equilibrium - Kinetics - Models.