REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DR. YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES ET ENVIRONNEMENT

MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Pollution Chimique et Gestion Environnementale

THEME

ÉTUDE CINETIQUE DE L'ELIMINATION DES COLORANTS AU MOYEN DU BIOSURFACTANT APPLICATION AU BLEU DE METHYLENE

Proposé et dirigé par :

Dr. Othmane BENKORTBI

Dr. Mabrouk HAMADACHE

Présenté par :

Melle Imane KEZRANE

Melle Souhila OMARI

Année universitaire 2016/2017

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut…
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect et la reconnaissance…
Aussi, C'est tout simplement que, je dédie ce mémoire :
A mes très chers Parents…
Chère **Mama**, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement, tu n'as pas cessé de m'encourager, toi et mon cher **Papa**
Vos prières et bénédictions m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.
Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez, pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.
Que ce travail, que je vous dédie, en témoignage de mon profond amour, reflète ma profonde affection et ma grande reconnaissance,
Puisse Allah, le tout Puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur, pour que vous demeuriez le flambeau illuminant mon chemin.
A ma chère **grand-mère** paternelle…
Je te remercie pour tout le soutien exemplaire et j'espère que votre bénédiction m'accompagnera toujours.
A la mémoire de **ma grande mère** maternelle et mes chers **grands pères…**
Le destin ne nous a pas laissé le temps pour jouir de ce bonheur ensemble et de vous exprimer tout mon respect,
Puisse Allah tout Puissant vous accorder sa clémence, sa miséricorde et vous accueillir dans son vaste paradis.
A mes très chères sœurs et mes chers frères : **Manal, Maroua, Ali et Mounaim**
Vous êtes merveilleux des étoiles brillantes, vous êtes la joie et le bonheur, qu'Allah vous garde et vous réalise tous vos rêves et vos souhaits.
A mon très cher oncle **Aissa**
Et tous mes oncles, mes tantes, mes cousins et cousines : **Tima, Sarah, Kaouthar et Houda**
En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.
A tous **mes Professeurs**
Je saisis cette occasion pour vous exprimer mes respects et ma considération.
A mon cher binôme **Souhila**
Je suis très contente de t'avoir connue et travaillée avec toi durant cette année, tu étais plus qu'une sœur pour moi, qu'Allah te réalise tes vœux et te protège…
A toutes mes amies et collègues de promotion et d'études
A tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer, je vous dédie ce modeste travail…
A tous ceux qui me connaissent et qui m'aiment de prés ou de loin...

Imane

Dédicace

A cœur vaillant rien d'impossible
Quand il y a la soif d'apprendre, tous viennent à point à qui sait attendre
Les études sont avant tout, notre unique et seul atout
Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis jour et nuit, nous mène vers le bonheur fleuri
Je dédie ce mémoire à :

A mes chers parents : **Benaissa et Nadjia**

Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soient-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, l'optimisme et la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Vos patiences sans fin, vos compréhensions et vos encouragements sont pour moi le soutien dispensable que vous avez toujours su m'apporter. Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir. Qu'Allah, le tout puissant, vous préserve, vous accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et vous protège de tout mal.

A mon cher frère : **Khaled**

Mes adorables sœurs : **Zahra**, **Fella** et ma petite **Madina**

Ma chère belle-sœur : **Asmaa**

Merci d'être toujours à mes côtés, par votre présence, par votre amour dévoué et votre tendresse, pour donner du goût et du sens à ma vie. En témoignage de mon amour et de ma grande affection, je vous prie de trouver dans ce travail l'expression de mon estime et mon sincère attachement. Je prie Allah, le tout puissant, pour qu'il vous donne bonheur et prospérité.

A mes chères **grandes mères**

Que ce modeste travail, soit l'expression des vœux que vous n'avez cessé de formuler dans vos prières. Qu'Allah vous préserve santé et longue vie.

A la mémoire de mes chers **grands pères**

Qui ont été toujours dans mon esprit et dans mon cœur, je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Qu'Allah, le miséricordieux, vous 'accueille dans son éternel paradis.

A tous les membres des familles : **OMARI** et **SEDARI**

Mes oncles, mes tantes ainsi que mes cousins et mes cousines,
Puisse ce travail témoigner de ma profonde affection et de ma sincère estime.

A ma chère amie : **Imane**

Ton amitié est un honneur et une fierté pour moi. Je te remercie d'avoir embelli ma vie par de précieux moments de bonheur. Je ne pourrais jamais exprimer le respect et l'amour que j'ai pour toi. Tes encouragements et ton soutien m'ont toujours été d'un grand secours.
Puisse Alla, le tout puissant te comble de santé et de bonheur.

A tous **mes enseignants** et toutes **mes enseignantes**

Il vous revient le mérite de m'avoir prodigué un enseignement profitable et une formation complète. Veuillez accepter mes remerciements les plus sincères.

A tous ceux dont l'oubli du nom n'est pas celui du cœur……

Souhila

Remerciements

Avant tout, nous remercions **ALLAH** le tout Puissant pour nous avoir donné la force, le courage et l'abnégation d'accomplir ce travail, qui a vu le jour grâce a Lui,

ALHAMDOULILLAH…

Nos vifs et sincères remerciements s'adressent aussi à notre promoteur et encadreur

Dr. **Othmane BENKORTBI**

Qu'on a eu la chance de rencontrer et travailler avec, et qui a bien voulu nous confier ce travail riche en expériences et nous guider dans chaque étape de sa consécration, et pour sa grande disponibilité et ses encouragements tout au long de la rédaction de notre mémoire.

Ainsi que,

Dr. **Mabrouk HAMADACHE**

D'avoir accepté d'être notre Co-promoteur,

Veuillez accepter l'expression de notre admiration profonde.

Nous remercions également,

Les membres de Jury

De nous avoir fait l'honneur de juger ce travail,

Veuillez accepter l'expression de notre vive gratitude et notre parfaite déférence.

Par la même volonté et la même chaleur, nous tenons à remercier Mlle **Meriem BENHAOUA**, ingénieur de laboratoire physico-chimique pour nous avoir intégrées de l'ensemble des travaux.

Enfin, nos plus respects s'adressent aussi à tout le cadre professoral et administratif de notre Université **Dr. YAHIA FARES**.

Et à toute personne qui a contribué de prés ou de loin, d'une manière directe ou indirecte à l'élaboration de ce travail de fin d'études.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو اختبار فعالية المؤثر السطحي البيولوجي الأيوني من سلالة بكتيرية «Pseudomonase *aeruginosa*»في القضاء على ملون قاعدي موجب ,أزرق المثيل عن طريق الاذابة.

أظهرت الدراسة الحركية أن عملية الاذابة تتم في مرحلة سريعة حيث تزيل 89% من ازرق المثيل في 40 دقيقة.

العوامل المؤثرة مثل : درجة الحرارة، سرعة التحريك، التركيز الابتدائي للملون وتـأثير الأملاح، أظهرت تحسنا كبيرا في قدرة وسرعة ازالة أزرق المثيل بهذا المؤثر السطحي.

أفضل النتائج للإزالة الجيدة للملون كانت نتائج الحركية حيث تكون أفضل عن طريق نموذج النظام الثاني.

العوامل الحرارية ΔG ,ΔH المتحصل عليها تشير الى أن ازالة الملون بالمؤثر السطحي البيولوجي هي عملية تلقائية وطاردة للحرارة.

انطلاقا من قيم قدرة التخلص القصوى, المؤشر السطحي البيولوجي المستخدم هو فعال في ازالة الملونات الموجبة.

الكلمات المفتاحية : ملون ; المؤثر السطحي البيولوجي; إذابة ; ازالة ; الحركية.

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à tester un biosurfactant anionique à base d'une souche bactérienne du type « *Pseudomonase aerogunosa* » dans l'élimination d'un colorant cationique basique, le bleu de méthylène par solubilisation.

L'étude cinétique a montré que le processus d'élimination se déroule en une étape rapide au cours de laquelle 89% du bleu de méthylène sont éliminés en 40 min.

L'influence de paramètres comme : la température, l'agitation, la concentration initiale en colorant et l'effet des sels , ont permis de constater une amélioration sensible de la capacité et de la vitesse d'élimination du bleu de méthylène sur ce le biosurfactant.

Les résultats cinétiques d'élimination du colorant sont mieux décrits par l'expression du modèle de pseudo second ordre.

Les paramètres thermodynamiques ΔG et ΔH obtenus indiquent que l'élimination du colorant sur le biosurfactant est un processus spontané et exothermique.

A partir des valeurs des capacités maximales d'élimination, le biosurfactant utilisé s'avère efficace dans l'élimination des colorants cationiques.

Mots clés : Colorant; Biosurfactant ; Solubilisation ; Elimination ; Cinétique.

Abstract

The objective of this work is to test an anionic biosurfactant based on a bacterial strain of type «*Pseudomonase aerogunosa*» in the removal of a basic cationic dye, methylene blue by solubilization.

The kinetic study showed that the elimination process took place in a rapid step in which 89% of the methylene blue was removed in 40 min.

The influence of parameters such as: temperature, agitation, initial concentration dye and the effect of the salts, showed a marked improvement in the capacity and rate of the removal of methylene blue from the biosurfactant.

The results also showed that the kinetics of dye removal are well described by a pseudo-second-order expression.

The thermodynamic parameters ΔG and ΔH obtained indicate that the removal of the dye onto the biosurfactant is spontaneous and an exothermic process.

From the values of the maximum removal capacities, the biosurfactant used proves effective in the removal of cationic dyes.

Key words: Dye; Biosurfactant; Solubilization; Removal; kinetics.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : LES SURFACTANTS

I.1. INTRODUCTION 3

I.2. GENERALITES 3

I.3. DEFINITIONS 3

I.4. CLASSIFICATION DES TNSIOACTIFS 4

I.4.1. Les différentes classes de tensioactifs 4

I.4.1.1. Les tensioactifs anioniques 4

I.4.1.2. Les tensioactifs cationiques 5

I.4.1.3. Les tensioactifs zwitterioniques 5

I.4.1.4. Les tensioactifs non anioniques 6

I.5. PROPRIETES DES TENSIOATIFS 7

I.5.1. Balance Hydrophile-Lipophile 7

I.5.1.1. Concept 7

I.5.1.2. Méthodes de détermination de la HLB 7

I.5.2. Tension de surface et concentration micellaire critique 8

I.5.2.1. Tension de Surface (Y) 8

I.5.2.2. Concentration Micellaire Critique (CMC) 8

I.5.2.3. Mesure de la concentration micellaire critique (CMC) 9

I.5.2.4. Facteurs influençant la CMC 11

I.5.3. Structure et morphologie des tensioactifs 13

I.5.4. Effet de la température 15

I.5.4.1. Point de Krafft des surfactifs ioniques 15

I.5.4.2. Point de trouble des surfactifs non-ioniques 17

I.6. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES TENSIOACTIFS 18

I.6.1. Le pouvoir moussant 18

I.6.2. Le pouvoir mouillant 19

I.6.3. Le pouvoir émulsifiant 20

I.6.4. Le pouvoir Solubilisant 20

I.7. BIOSURFACTANTS 21

I.7.1. Types des biosurfactants 21

I.7.2. Classification suivant la composition chimique 22

I.7.2.1. Glycolipides 22

I.7.2.2. Lipopeptides 24

I.7.2.3. Phospholipides 24

I.7.2.4. Lipopolysaccharides ou polymériques 25

I.7.2.5. Acides gras et liquides neutres 25

I.8. MICROORGANISMES PRODUCTEURS DES BIOSURFACTANTS 26

I.8.1. Pseudomonas aeruginosa 26

I.9. PRODUCTION DES BIOSURFACTANTS 27

I.10. LES AGRO-TENSIOACTIFS 28

I.11. SOLUBILISATION MICELLAIRE 29

I.11.1. Définition 29

I.11.2. Les sites de solubilisation 29

Chapitre II : LES COLORANTS

II.1. INTRODUCTION 31

II.2. GENERALITES 31

II.3 CLASSIFICATION DES COLORANTS 32

II.3.1. Classification chimique 32

II.3.1.1. Les Colorants azoïques 32

II.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques 33

II.3.1.3 Les colorants triphénylméthanes 34

II.3.1.4. Les colorants indigoïdes 34

II.3.1.5. Les colorants xanthènes 34

II.3.1.6. Les phtalocyanines 34

II.3.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés 35

II.3.2. Classification technologique 35
II.3.3. Classification technique 35
II.3.3.1. Les colorants naturels 35
II.3.3.2. Les colorants synthétiques 36
II.3.4. Classification tinctoriale 36
II.3.4.1. Colorants réactifs 37
II.3.4.2. Colorants directs 38
II.3.4.3. Colorants dispersés 38
II.3.4.4. Les colorants acides ou anioniques 38
II.3.4.5. Les colorants basiques ou cationiques 39
II.3.4.6. Colorants de cuve 39
II.3.4.7. Les colorants au soufre 39
II.4. TOXICITE DES COLORANTS 40
II.5. CONCLUSION 40

Chapitre III : **METHODES DE TRAITEMENTS DES COLORANTS**

III.1. INTRODUCTION 41
III.2. NECESSITE DU TRAITEMENT 41
III.2.1. Le danger des rejets textiles 41
III.2.1.1. Les dangers évidents 41
III.2.1.2. Les dangers à long terme 42
III.3. ACTIONS CURATIVES : TRAITEMENT DES COLORANTS 44
III.4. METHODE BIOLOGIQUE 45
III.4.1. Traitement aérobie 45
III.4.2. Traitement anaérobie 45
III.5. METHODES PHYSIQUES 47
III.5.1. Adsorption 47
III.5.2. Filtration sur membrane 47
III.5.3. Méthode physico-chimique : coagulation – floculation 47
III.6. METHODES CHIMIQUES 48

III.7. RESUME COMPARATIF DES PROCEDES 48

III.8. CONCLUSION 49

Chapitre IV : PROCEDURE EXPERIMENTALE

IV.1. OBJECTIF 51

IV.2. MATERIELS ET METHODES 51

IV.2.1. Matériels 51

IV.2.2. Produits utilisés 53

IV.2.2.1. Le colorant étudié 53

IV.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL 55

IV.3.1. Caractérisation du BM 55

IV.3.2. Caractérisation du Biosurfactant par IR 55

IV.3.2.1. Détermination de la concentration micellaire critique 55

IV.3.2. 2. Mesure de la température de Krafft 56

IV.3.2.3. Thermodynamique des micelles 56

IV.3.2.4. Degré d'ionisation micellaire α 57

IV.4. ETUDE PARAMETRIQUE 57

IV.4.1. Détermination du temps de contact 57

IV.4.2. Influence de la vitesse d'agitation 58

IV.4.3. Influence de la température 58

IV.4.4. Influence du Ph 58

IV.4.5. Influence de la concentration du biosurfactant 59

IV.4.6. Influence de la concentration initiale en effluent 59

IV.4.7. Influence des sels 59

IV.5. ETUDE DE LA SOLUBILISATION DU BLEU DE METHYLENE 59

IV.6. MODELISATION CINETIQUE DE LA DECOLORATION DU BLEU DE METHYLENE 60

Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE 62

V.2. CARACTERISATION DE BIOSURFACTANT PAR SPECTROPHOTOMETIE IR 63

V.2.1. Détermination de la CMC du biosurfactant 64

V.2.2. Mesure de la température de Krafft 66

V.3. ETUDE PARAMETRIQUE 67

V.3.1. Influence de la vitesse d'agitation 67

V.3.2. Effet de la température 69

V.3.3. Effet des sels 70

V.4. SOLUBILISATION MICELLAIRE DU BLEU DE METHYLENE 71

V.5. RAPPORT MOLAIRE DE SOLUBILISATION ET LOG K_m 77

V.6. MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION 78

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 81

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 83

Liste des tableaux

Chapitre I : Les surfactants

Tableau I.1. Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB 7
Tableau I.2. Classement des structures de tensioactifs 15
Tableau I.3. Point de Krafft des alkylsulfonâtes de sodium en fonction de la longueur de la chaine hydrophobe 16
Tableau I.4. Quelques exemples des biosurfactants 25

Chapitre II : Les colorants

Tableau II.1. Principaux groupements Chromophores et auxochromes 32
Tableau II.2. Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile 37

Chapitre III : Méthodes de traitement des colorants

Tableau III.1. Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogène 43
Tableau III.2. Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants 44
Tableau III.3. Quelques études sur la réduction de colorants azoïques par des bactéries aérobie incubées dans des conditions limitées en oxygène 46
Tableau III.4. Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques 49

Chapitre IV : Procédure expérimentale

Tableau IV.1. Propriétés physico-chimiques du BM 54
Tableau IV.2. Les produits utilisés dans les expériences 54

Chapitre V : Résultats et discussions

Tableau V.1. Conductivité du bleu de méthylène 62
Tableau V.2. La conductivité en fonction de la concentration en biosurfactant à différentes températures 65
Tableau V.3. La conductivité en fonction de la température 66
Tableau V.4. Valeurs des paramètres micellaires à différentes températures du degré d'ionisation α, de la CMC, du TK et de l'énergie libre du biosurfactant. 67
Tableau V.5. Evolution de la capacité d'élimination du bleu de méthylène par le biosurfactant à différentes vitesses 68
Tableau V.6. Variation de la conductivité du biosurfactant en fonction de la température 69
Tableau V.7. Capacité d'élimination du colorant par le biosurfactant en présence du NaOH 70
Tableau V.8. Capacité de rétention du biosurfactant en présence du NaCl 71

Tableau V.9. Conductivité à T=20°C, en fonction de la concentration du biosurfactant en absence et en présence de différentes concentrations du bleu de méthylène 72
Tableau V.10. Valeurs de la CMC, RP, α, LnK_m et $\Delta G°mic$ du biosurfactant en fonction de la concentration du bleu de méthylène. 74
Tableau V.11. Paramètres thermodynamiques de solubilisation du BM. 77
Tableau V.12. Résultats des modèles de PPO et PSO de cinétique de solubilisation du BM 80

Liste des figures

Chapitre I : Les surfactants

Figure I.1. Représentation schématique d'un tensioactif 4
Figure I.2. Exemple de tensioactifs anioniques 5
Figure I.3. Exemple de tensioactif cationique 5
Figure I.4. Exemple de tensioactif zwitterionique 6
Figure.I.5. Exemple de tensioactifs non ioniques 6
Figure I.6. Comportement de molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration 9
Figure I.7. Illustration des forces exercées par la lame immergée et schéma d'un dispositif utilisant la lame de Wilhelmy 10
Figure I.8. Courbe standard Y=f (log C) d'un tensioactif solubilisé dans l'eau obtenue par tensiomètrie 11
Figure I.9. Représentation du point de Krafft 16
Figure I.10. Représentation du point de trouble d'un tensioactif non ionique 17
Figure I.11. Schéma de la formation d'une mousse 18
Figure I.12. Schéma du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions 20
FigureI.13. Structure microscopique d'émulsion E/H et H/E 20
Figure I.14. Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle 21
Figure I.15. Structure rhamnolipide R1, R2, R3, R4 produit par pseudomonas aeroginosa 23
Figure I.16. Structure de Tréhalolipides 23
Figure I.17. Structure des Sophorolipides produit par Torulopsis et C.bombicola 24
Figure I.18. Structure de lipopetide cyclique de surfactine 24
FigureI.19. Structure d'un acide gras produit par corynebactérium lepus 25
Figure I.20. Pseudomonase aeruginosa 27
Figure I.21. Les différents sites de solubilisation micellaire 30

Chapitre II : Les colorants

Figure II.1. La molécule anthraquinone (9,10-dilydro-9, 10-dioxoanthracéne, dérivé de l'anthracéné) 33
Figure I.2. Structure du colorant triphénylméthane 34
Figure I.3. Les groupes réactifs du colorant réactif 37

Chapitre IV : Procédure expérimentale

Figure IV.1. Balance 51
Figure IV.2. Agitateur magnétique 52
Figure IV.3. Plaque chauffante 52
Figure IV.4. Conductimètre 52
Figure IV.5. Thermomètre 53

Figure IV.6. PH mètre 5

Chapitre V : Résultats et discussions

Figure V.1. Courbe d'étalonnage du BM 62
Figure V.2. Spectre Infrarouge du biosurfactant 64
Figure V.3. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du biosurfactant à différentes température 65
Figure V.4. Evolution de la conductivité spécifique en fonction de la température pour le biosurfactant 66
Figure V.5. Capacité de rétention du biosurfactant en fonction du temps à différentes vitesses 68
Figure V.6. Variation de la conductivité du biosurfactant en fonction de température 69
Figure V.7. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du NaOH 70
Figure V.8. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du NaCl 71
Figure V.9. Variation de la conductivité à T=20°c, en fonction de la concentration du biosurfactant o différentes concentrations du bleu de méthylène 73
Figure V.10. Variation de la CMC en fonction de la concentration du bleu de méthylène 75
Figure V.11. Variation du degré d'ionisation α du biosurfactant en fonction de la concentration du bleu de méthylène 76
Figure V.12. Rapport molaire de solubilisation en fonction de la concentration du BM 78
Figure V.13. Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM en fonction du temps 79
Figure V.14. Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM en fonction du temps (cas du pseudo-premier-ordre) 79
Figure V.15. Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM en fonction du temps (cas du pseudo-second-ordre) 80

Liste des abréviations

ADN : Acide DésoxyriboNucléique.

ARN : Acide Ribosomique Nucléique.

APG : AlkylPolyGlucoside.

BM : Bleu de Méthylène.

CMC : Concentration Micellaire Critique.

DBO : Demande Biochimique en Oxygène.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

EPA : Agence Environnementale de Protection.

IR : Infra Rouge.

PH : Potentiel d'Hydrogène.

PPO : Modèle mathématique pseudo premier ordre.

PSO : Modèle mathématique pseudo second ordre.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

RMS : Rapport Molaire de Solubilité .

SPC : Sous-Produits de Chloration.

Liste des nomenclatures

C : Concentration (mg/L).

[C_{BM}] : Concentration du colorant en solution (mol/L).

[$C_{BM,t}$]: Concentration du BM (g/L).

[C_{BM}] $_0$: Concentration initiale du BM (g/L).

[$C_{BM,eq}$] : Concentration du BM à l'équilibre (g/L).

[$C_{BM, eq}$] : La concentration à l'équilibre (g/L).

[C_{Bios}] : Concentration du biosurfactant en solution (mg/L).

c_e : La quantité adsorbée (mS/cm).

k : Constante de vitesse de décoloration de premier ordre $(min)^{-1}$.

K : Constante de vitesse de réaction de second ordre par rapport au BM $(us/cm\ min)^{-1}$.

K' : Constante apparente de décoloration (-).

K_m : Coefficient de partage micelle/eau.

R : Constante des gaz parfaits (J/ mol K).

R^2 : Facteur de corrélation (-).

$S_{BM, CMC}$: solubilité apparente du bleu de méthylène à la CMC $(mol.\ L^{-1})$.

$S_{BM, mic}$: solubilité apparente totale du bleu de méthylène $(mol.\ L^{-1})$.

S : Solubilité.

t : Temps de contact (min).

T: La température (K).

T_k : Température de Krafft (C°).

V_m : Le volume spécifique de l'eau (mL/g).

V : Vitesse de décoloration $(mg.L^{-1}.min^{-1})$.

X_m : La fraction molaire du bleu de méthylène dans la pseudo-phase micellaire (%).

X_a : La fraction molaire du bleu de méthylène dans la phase aqueuse (%).

α : Degré d'ionisation (%).

χ: Conductivité (us/cm).

χ_e : Quantité éliminée (μS/cm min).

ΔG : L'énergie libre (KJ/mol).

ΔH : L'enthalpie (kJ/mol).

ΔS : L'entropie (J/mol. K).

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendrées des problèmes aussi bien pour l'environnement que dans l'alimentation en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques, [1]. En Algérie, la réutilisation agricole des eaux usées même industrielles est devenue une impérieuse nécessité.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux aussi bien pour l'être humain que pour les animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, de la transpiration et des sueurs froides abondantes, [2].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires, se base sur l'utilisation de la méthode classique du traitement qui comporte deux parties : l'une physico-chimique caractérisée par l'ajout de réactifs chimiques (chlorures d'aluminium, chlorures ferriques) et l'autre biologique réalisée à l'aide des boues activées sous une aération suffisante, [3]. La difficulté rencontrée avec l'utilisation des agents de coagulation-floculation, réside dans le fait qu'il est pratiquement impossible d'éliminer toute la quantité de colorants dans l'eau, en plus de la mauvaise décantabilité des flocons formés, [4]. Les procédés de traitement biologique sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de la faible biodégradabilité des colorants. A l'échelle industrielle, on utilise le couplage physicochimie biodégradation pour traiter la pollution des colorants. D'autres traitements physico-chimiques sont actuellement utilisés. Ils incluent la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, du fonctionnement et du coût financier, [5]. La nouveauté de ce travail est d'apporter une contribution dans ce domaine, en proposant un nouveau procédé de traitement des eaux colorées. Dans ce contexte, nous envisageons de

tester l'efficacité d'un biosurfactant anionique compétitifs au charbon actif. Un biosurfactant à base d'une souche bactérienne de type « *Pseudomonase aerogunosa* » est un tensioactif naturel, biodégradable et non toxique.

Dans ce travail, nous présenterons les résultats relatifs à l'élimination du bleu de méthylène par utilisation d'un biosurfactant. Pour ce faire, nous avons déterminé le temps de contact, l'influence de paramètres tels que la température, l'agitation, la nature des sels et la concentration initiale en substrat. Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant le processus d'élimination des colorants.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination du colorant (bleu de méthylène) par utilisation d'un biosurfactant produit au niveau du laboratoire de biomatériaux et phénomènes de transport (LBMPT) de Médéa.

Le présent mémoire, se subdivise en cinq chapitres, dont :

- une synthèse bibliographique des travaux réalisés sur les colorants,
- Une description des tensioactifs et de leurs propriétés individuelles en détaillant les différents procédés de séparation utilisant ces agents amphiphiles. Un état de l'art des principaux travaux entrepris dans notre contexte est présenté tout au long du chapitre,
- le troisième chapitre de ce mémoire présente les méthodes physico-chimiques du traitement des colorants,

L'étude expérimentale portera sur des solutions synthétiques du composé organique (bleu de méthylène), dissous dans l'eau distillée. L'influence de divers paramètres réactionnels a été prise en compte (temps de contact, température, vitesse d'agitation, effet des sels, etc.…). Les essais ont permis d'aboutir à des études cinétiques et thermodynamiques conduisant aux valeurs des capacités d'élimination du biosurfactant.

Une conclusion générale retraçant les différentes étapes réalisées, résumant les résultats obtenus et soulignant les perspectives qui peuvent être envisagées dans le futur clôture ce mémoire.

CHAPITRE I
LES SURFACTANTS

LES SURFACTANTS

I.1. INTRODUCTION

La consommation mondiale annuelle de tensioactifs chimiques est estimée de l'ordre de 13 millions de tonnes, [6]. La plupart des surfactants commercialement disponibles sont d'origine chimique et sont des produits dérivés du pétrole. Ils présentent un risque pour l'environnement car ils sont généralement toxiques et non biodégradables.

C'est pourquoi, depuis plusieurs années, et grâce à l'essor de la biotechnologie, les scientifiques se sont intéressés à des surfactants produits par des organismes vivants : les tensioactifs biologiques ou biosurfactants. Qui ont l'avantage d'être biodégradables, non toxiques et sont également efficaces, dans le cas de micro-organismes, à des températures, des pH et des salinités variables, [7]**.**

I.2. GENERALITES

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon sont les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom.

Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-âge pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Nekala », fut créé en Allemagne, Mathis (1992). A partir des années 50, le savon se voit remplacer par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes, [8].

I.3. DEFINITION

Le mot détergent provient du latin «detergere » qui signifie nettoyé. Les détergents sont donc des produits capables d'éliminer les souillures grâce à leur aptitude à abaisser la tension superficielle du liquide dans lequel ils sont dissous. Ils sont composés généralement d'un tensioactif qui représente la matière active et d'un ensemble de produits chimiques appelés adjuvants**.**

Les tensioactifs, encore appelés surfactifs ou agents de surface, sont des molécules naturelles ou synthétiques, constituées de deux parties d'affinité opposée (Figure I.1) : une partie hydrophobe, lipophile ou queue apolaire une partie hydrophile ou tête polaire



Figure I.1. Représentation schématique d'un tensioactif

Cette double polarité confère à ces substances dites amphiphiles la capacité de s'adsorber aux surfaces ou aux interfaces et ainsi d'abaisser la tension superficielle entre deux milieux non miscibles.

I.4. CLASSIFICATION DES TENSIOACTIFS

I.4.1. Les différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés de différentes manières (importance économique, solubilité dans l'eau, valeur HLB, propriétés, applications …) mais le classement le plus usuel à l'heure actuelle est fondé sur leur caractère ionique, c'est-à-dire la nature de leur tête polaire. Ils sont répartis en quatre classes :

- les tensioactifs anioniques
- les tensioactifs cationiques
- les tensioactifs amphotères (ou zwitterioniques)
- les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs cationiques et anioniques ne sont généralement pas compatibles entre eux, mais ils sont compatibles avec les tensioactifs non ioniques.

I.4.1.1. Les tensioactifs anioniques

C'est en raison de leur biodégradabilité que ces agents tensioactifs sont les plus répandus. Ils représentent près de 80 % des agents tensioactifs utilisés. Leur groupement hydrophile propre est : H_2SO_4 . H_2SO_3. H_2CO_3. H_2PO_4 ou H_3PO_3. Leur neutralisation se fait par un sel de sodium, de magnésium ou bien de potassium. Nous retrouvons donc dans cette classe des agents tensioactifs comme : alkylsulfate, alkylbenzène sulfonate (celui du standard utilisé, dodécylbenzène sulfonâte), alcane phosphate, etc.

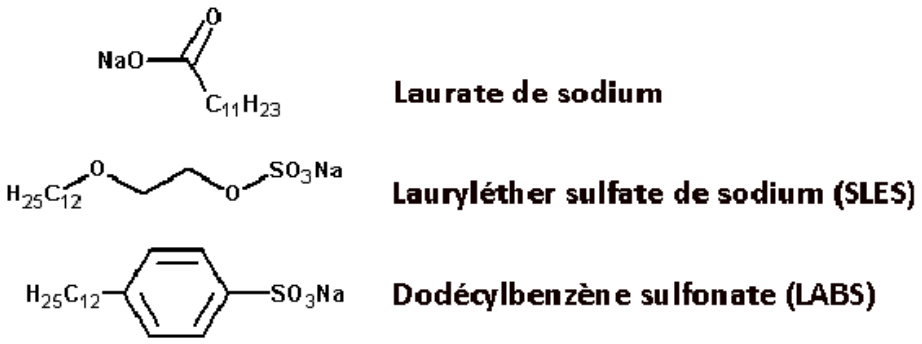


Figure I.2. Exemples de tensioactifs anioniques

I.4.1.2. Les tensioactifs cationiques

Ces tensioactifs s'ionisent en solution aqueuse pour former des cations, dont la charge est, le plus souvent, portée par un atome d'azote. Insensibles aux pH élevés et stables même à forte concentration, ils sont appréciés pour leurs propriétés substantives, c'est-à-dire leur capacité à s'adsorber sur une grande variété de surfaces chargées négativement (cellulose, protéines, métaux, pigments…) en leur conférant ainsi un comportement hydrophobe. Ce sont les produits actifs des assouplissants textiles employés pour réduire l'électricité statique présente dans les tissus. Les dérivés ammonium (ex : bromure de cétyltriméthylammonium dans les soins pour cheveux) sont les plus répandus.



Figure I.3. Exemple de tensioactif cationique

I.4.1.3. Les tensioactifs zwitterioniques

Leur tête polaire est constituée de deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon le pH du milieu, s'ioniser en solution aqueuse et conférer au composé le caractère de tensioactif anionique ou cationique. Ils sont de bons agents mouillants, bactéricides et peu irritants. Ils sont compatibles en toutes proportions avec les autres tensioactifs, dont ils améliorent parfois les caractéristiques. Les N-alkylbétaïnes (ex. cocamidopropyl bétaïne dans les gels douches) sont les plus connus.

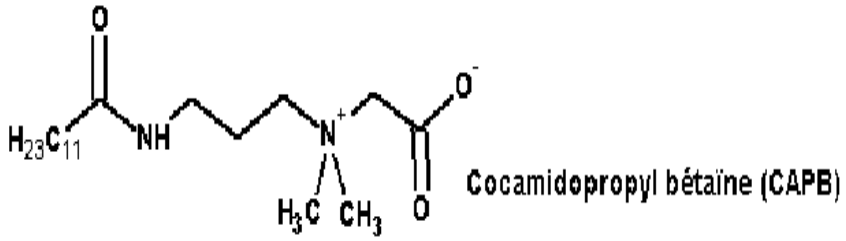


Figure I.4. Exemple de tensioactif zwitterionique

I.4.1.4. Les tensioactifs non ioniques

Les agents tensioactifs non-ioniques sont des acides gras éthoxylés. Leur groupement hydrophile est un oxyde d'éthylène, [9]. Ces agents tensioactifs, comme les alkylsulfonates ramifiés et les alkylphénols éthoxylés, sont peu à peu remplacés par des agents tensioactifs plus facilement biodégradables. Les dernières tendances sont aux agents tensioactifs biodégradables d'origine végétale, comme les polyglucosides, [10].

Deux principales catégories se distinguent :

- les tensioactifs dérivés de diols (éthylène glycol, propylène glycol) à liaison ester, éther (alkylphénol polyoxyéthylénés), amide ou amine.
- les tensioactifs dérivés de polyols tels que le glycérol (ex : polyglycérol polyricinoléate, additif alimentaire émulsionnant), le sorbitol (ex : monooléate de sorbitane, additif alimentaire stabilisant), les mono- et polysaccharides (ex : lauryl polyglucosides, soins de la peau).

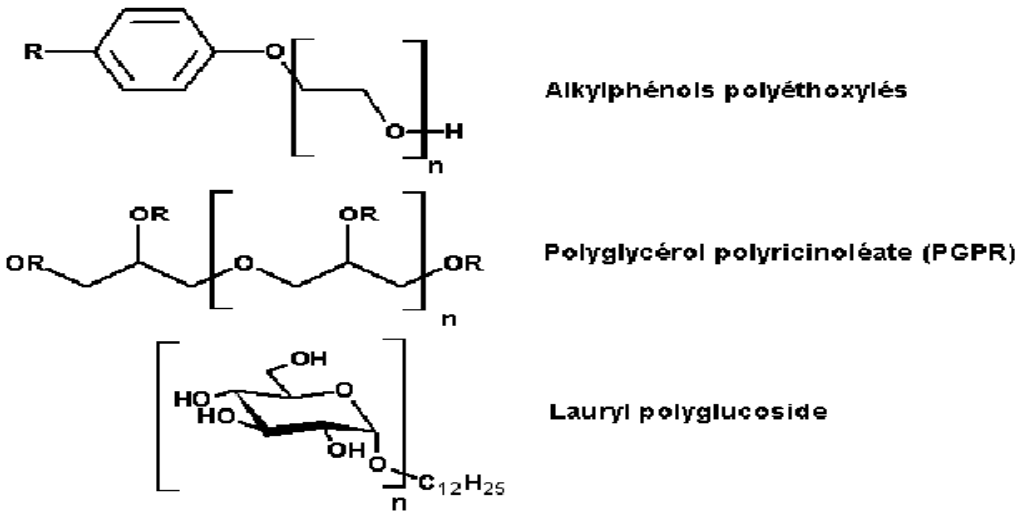


Figure I.5. Exemples de tensioactifs non ioniques

I.5. PROPRIETES DES TENSIOACTIFS

Les tensioactifs sont des composés qui, dissouts dans un liquide, sont préférentiellement adsorbés à une interface, ce qui leur permet d'améliorer la mouillabilité d'un liquide, de stabiliser une mousse ou une émulsion, de favoriser la dispersion d'un solide dans un liquide, [11]. Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs, qui déterminent leurs applications potentielles, dépendent de plusieurs grandeurs physiques.

I.5.1. Balance Hydrophile – Lipophile

I.5.1.1. Concept

La HLB, définie par Griffin, [8], est une valeur empirique qui représente la polarité globale des molécules amphiphiles. La HLB d'un tensioactif est liée à sa solubilité. Elle s'étend sur une échelle de 0 à 20, avec les valeurs basses associées à la lipophilie (tensioactifs solubles dans les graisses) et les valeurs hautes associées à l'hydrophilie (tensioactifs solubles dans l'eau). La HLB est l'expression directe de l'équilibre hydrophile/lipophile, qui conditionne les propriétés et donc les applications des tensioactifs (Tableau I.1.).

Tableau I.1. Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB [9]

Propriété du tensioactif	Valeurs de HLB	Solubilité
Antimousse	1,5 – 3	↑ Lipophile
Emulsifiant eau dans huile	3 – 6	
Mouillant	7 – 9	
Emulsifiant huile dans eau	8 – 18	↓ Hydrophile
Détergent	13 – 15	
Peptisant – solubilisant	15 – 18	

I.5.1.2. Méthodes de détermination de la HLB

La HLB peut être déterminée expérimentalement par spectroscopies de RMN ou masse, ou à partir de la CMC et de la tension de surface. Il est possible de calculer approximativement la valeur de HLB des tensioactifs polyéthoxylés par la méthode empirique de Griffin (Éq. I.1), [12], avec H et L les masses molaires respectives de la partie

hydrophile et de la partie lipophile. Cette relation n'est cependant pas adaptée aux autres tensioactifs, car elle ne tient pas compte des contre-ions dans le cas de tensioactifs ioniques, ni de l'existence d'instaurations ou de groupes fonctionnels sur la chaîne hydrophobe.

$$HLB = \left(\frac{H}{H+L}\right) * 20 \quad \text{(I.1)}$$

H+L Pour tenir compte de ces contraintes, Davies et Rideal ont développé une méthode incrémentielle (Éq. I.2) dans laquelle la HLB est calculée par addition des incréments de valeurs correspondant à chaque groupe lipophile (i lipophiles) et à la nature des sites hydrophiles présents (i hydrophiles), [10]. On considère que l'équilibre hydrophile/lipophile est à 7, un tensioactif à tendance hydrophobe ayant une HLB inférieure à 7, et un tensioactif à tendance hydrophile ayant une HLB supérieure à 7.

$$HLB = 7 + \sum i_{Hydrophiles} - \sum i_{Lipophiles} \quad \text{(I.2)}$$

I.5.2. Tension de surface et Concentration micellaire critique

I.5.2.1. Tension de surface (γ)

La tension de surface ou tension superficielle est la tension qui existe à l'interface entre un gaz et un liquide. La tension interfaciale est la tension qui existe à l'interface entre deux liquides non miscibles ou entre un liquide et un solide. De par leur structure amphiphile, les tensioactifs sont capables de s'adsorber et de s'accumuler sur tous les types d'interface et d'abaisser la tension à l'interface.

I.5.2.2. Concentration Micellaire Critique (CMC)

Prenons l'exemple d'une solution aqueuse de tensioactif. A faible concentration, les molécules de tensioactif sont dispersées dans l'eau à l'état de monomères, avec une adsorption préférentielle à l'interface eau-air (Figure I.6), car l'air est un environnement plus favorable à la queue hydrophobe que l'eau. La présence des molécules tensioactives à l'interface abaisse la tension superficielle. Au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente, les molécules saturent l'interface (B) et abaissent graduellement la tension de surface. La CMC est la concentration au-dessus de laquelle l'interface est saturée et une partie des molécules de tensioactif se rassemblent sous forme d'agrégats appelés micelles (C), mesurant entre 0,001 et 1 µm. Au-delà, la tension de surface n'est plus modifiée, même à des concentrations nettement supérieures à la CMC. La valeur de la CMC

à une température donnée est caractéristique de la structure d'un tensioactif, [11], elle peut être affectée par la température de la solution et par la présence d'électrolytes ou de composés organiques (impuretés ou sous-produits du procédé de fabrication du tensioactif).

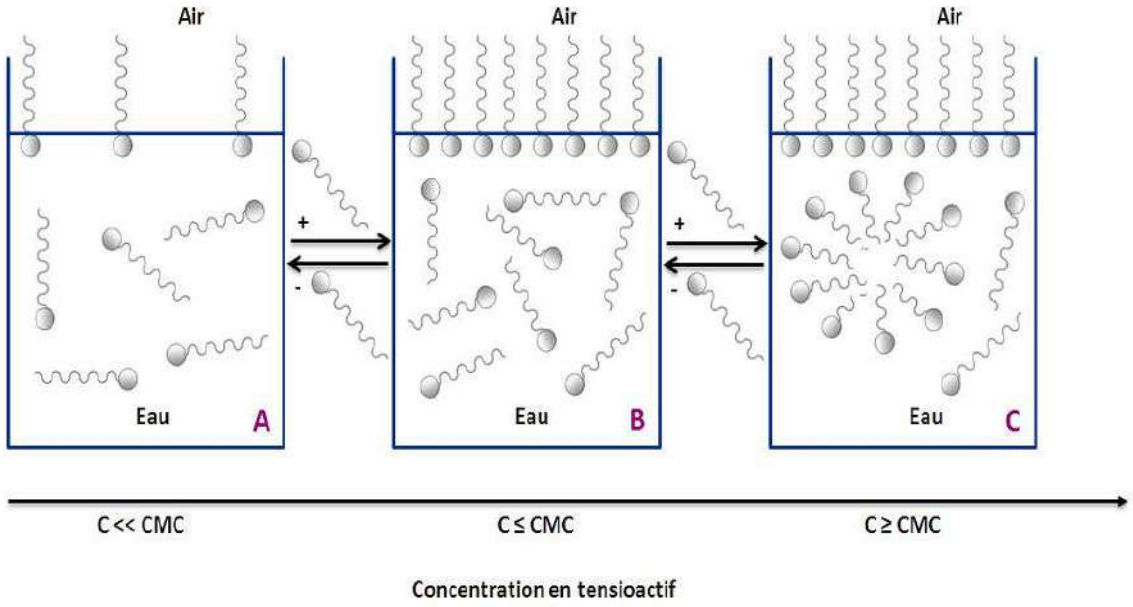


Figure I.6. Comportement de molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration

Les micelles sont dites « directes » lorsque les queues hydrophobes sont orientées vers l'intérieur, en contact entre elles, tandis que les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur au contact de l'eau. Dans un corps gras, les micelles sont dites « inverses » avec les têtes polaires hydrophiles vers l'intérieur et les chaînes hydrocarbonées lipophiles en contact avec le corps gras. Les molécules de tensioactif qui constituent les micelles sont en équilibre permanent avec les monomères de tensioactif en solution et à l'interface, et l'échange des molécules se fait à une fréquence très rapide [12] de l'ordre de 10^4 à 10^7 s^{-1}.

I.5.2.3. Mesure de la concentration micellaire critique (CMC)

Il n'existe pas moins de 71 méthodes pour déterminer la valeur de la CMC. La micellisation peut être suivie par spectroscopie RMN, conductimétrie, calorimétrie, viscosimétrie. La tensiométrie est la méthode expérimentale la plus utilisée, [13-15]. Cette dernière est basée sur la mesure de la force exercée par une solution de tensioactifs sur une lame (méthode de Wilhelmy) ou un anneau (méthode de Lecomte du Noüy), en fonction de la quantité de tensioactif en solution. selon la méthode de Wilhelmy. La lame de platine

rugueuse, de longueur connue et reliée à une microbalance, est plongée dans la solution de tensioactif afin de mouiller l'intégralité de la lame. Elle est ensuite remontée jusqu'à ce que l'extrémité inférieure affleure exactement la surface du liquide sans que le ménisque du liquide ne s'en détache (Figure 1.7), [16].

A cet instant, la force exercée sur la lame pour équilibrer la microbalance est proportionnelle à la tension de surface selon l'équation de Wilhelmy (Éq. I.3) où F est la force exercée sur la balance, L est la longueur de la lame immergée, θ l'angle de contact (formé par la lame et la tangente du ménisque) et γ la tension superficielle (Figure I.7). La méthode consiste à mesurer la tension superficielle à différentes concentrations en tensioactif en réalisant des dilutions successives de la solution.

$$\gamma = \frac{F}{L.cos\theta} \qquad \text{(I.3)}$$

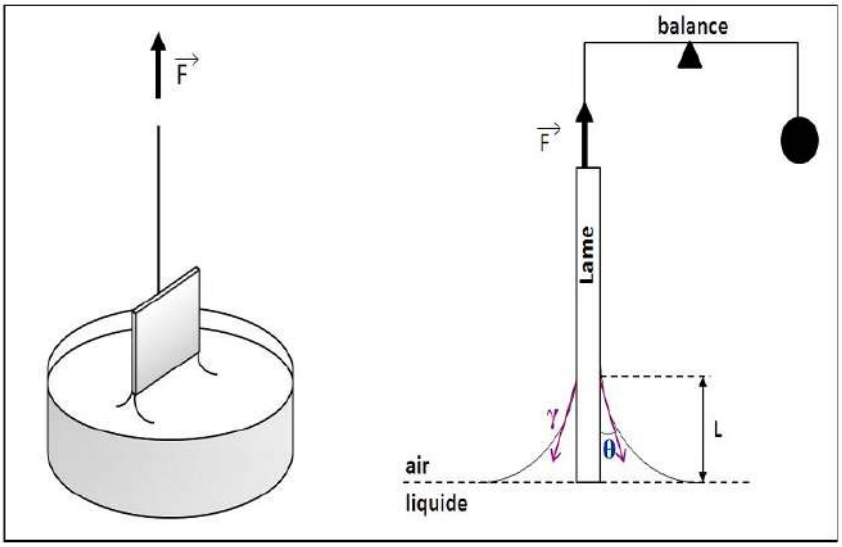


Figure 1.7. Illustration des forces exercées par la lame immergée et schéma d'un dispositif utilisant la lame de Wilhelmy

On peut alors tracer la courbe de variation de la tension superficielle en fonction du logarithme décimal de la concentration de tensioactif en solution. La concentration en tensioactif au point de rupture de la pente correspond à la CMC (Figure 1.8)

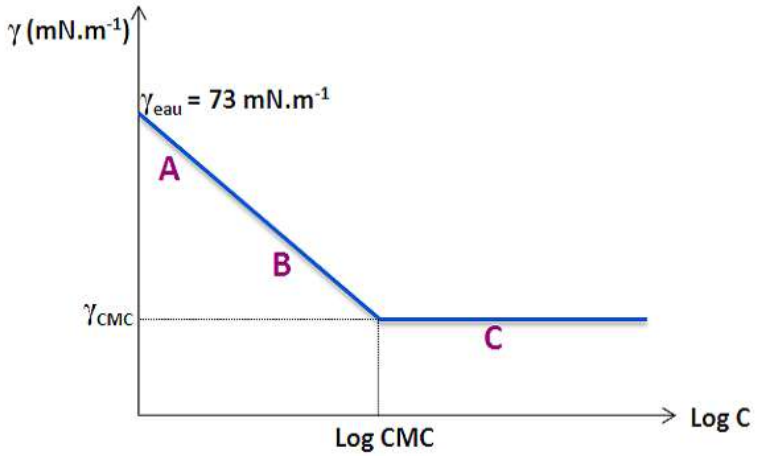


Figure I.8. Courbe standard γ = f(Log C) d'un tensioactif solubilisé dans l'eau obtenue par tensiométrie

I.5.2.4. Facteurs influençant la CMC

× *Structure du tensioactif*

La nature des deux entités qui composent une molécule amphiphile joue sur la balance de polarité et par conséquent, sur la valeur de la CMC et la polarité globale du tensioactif.

La partie hydrophobe

Pour une série de tensioactifs ayant la même tête polaire, la valeur de la CMC tend à décroitre lorsque la chaîne hydrophobe augmente. L'addition d'un groupement méthylène supplémentaire à une chaine hydrophobe de type linéaire divise la valeur de la CMC par deux dans le cas d'un tensioactif ionique, et par 5 dans le cas d'un non ionique ou d'un zwitterionique. Cet effet s'atténue lorsque la chaîne hydrophobe dépasse 16 atomes de carbone et, au-delà de 18 atomes de carbone, la CMC reste approximativement inchangée, du fait d'un phénomène d'enroulement des chaînes longues. Klevens [17] a établi une relation permettant de prédire la valeur de la CMC en fonction du nombre N_C d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe (Éq. I.4), et de deux constantes A et B caractéristiques d'un tensioactif donné à une température donnée.

$$Ln\ CMC = A - B.N_C \qquad \text{(I.4)}$$

Dans le cas où la chaîne hydrophobe est branchée ou contient des doubles liaisons carbone-carbone, le tensioactif a généralement une CMC supérieure à son homologue à

chaîne linaire ou saturée. L'introduction d'un groupement polaire tel que –O– ou –OH dans la partie lipophile du tensioactif augmente la CMC.

La partie hydrophile

Les valeurs de CMC des tensioactifs ioniques et non ioniques sont respectivement de l'ordre de $1x10^{-2}$ M et $1x10^{-4}$ M. Les tensioactifs contenant deux parties hydrophiles présentent une CMC supérieure à ceux constitués d'une seule tête hydrophile (avec des parties lipophiles équivalentes).

× ***Nature du contre-ion***

Pour les tensioactifs ioniques, la distance du contre-ion à la tête polaire est régulée par sa charge et sa polarisabilité. Plus la charge et la polarisabilité sont élevées, et plus le rayon hydraté est petit, plus la liaison ionique créée est forte. Le tensioactif devient alors moins polaire, et les répulsions électrostatiques entre tensioactifs sont minimisées. La micelle ionique tend alors vers un caractère plus « non-ionique » et la CMC est abaissée, [7]. Pour une série de tensioactifs anioniques tels que les lauryl sulfates, la valeur de la CMC décroit dans l'ordre :

$$Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > Cs^{+} > N(CH3)_4{}^{+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

Pour une série de tensioactifs cationiques tels que les sels de dodecylpyridinium (cationiques), la valeur de la CMC décroit selon l'ordre :

$$F^{-} > Cl^{-} > Br^{-} > I^{-}$$

× ***Présence d'additifs***

La présence d'additifs perturbe la valeur de la CMC. La présence d'impuretés ou de sous produits organiques résultant de la synthèse de tensioactifs peut modifier significativement la valeur de la CMC par rapport à celle d'un tensioactif sous forme pure.

Electrolytes

La présence de sels a un effet plus prononcé sur les tensioactifs ioniques que sur les zwitterioniques et les non ioniques. Pour les tensioactifs ioniques, la micellisation est freinée par les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des monomères, c'est pourquoi leur CMC est nettement supérieure à celle des tensioactifs non ioniques. L'ajout d'électrolytes diminue fortement la valeur de la CMC des tensioactifs ioniques, en raison d'une concentration accrue d'électrolytes au voisinage des têtes polaires, qui induit un

écrantage des charges à la surface des agrégats. Cet écrantage réduit les répulsions électrostatiques entre tensioactifs, les têtes polaires peuvent donc se rapprocher les unes des autres et s'agréger plus facilement, ce qui diminue la valeur de la CMC. L'effet de la concentration en électrolyte *Ci* sur la valeur de la CMC est donné par l'équation de Corrin et Harkins [18] (Éq. I.5) où *a* et *b* sont des constantes caractéristiques d'une tête polaire à une température donnée.

$$Ln\ CMC = -aLn\ C_i + b \qquad \text{(I.5)}$$

Dans le cas des tensioactifs non ioniques et zwitterioniques, l'addition d'électrolytes modifie la solubilité des monomères de tensioactifs dans l'eau. Deux phénomènes peuvent survenir, [18]. Dans un premier cas, les ions mous seraient capables de s'adsorber aux interfaces, créant ainsi une zone interfaciale composée d'eau et de têtes polaires enrichie en ions: la solubilité des tensioactifs dans l'eau et leur CMC sont donc augmentées, [19]. Ces électrolytes sont dits hydrotropes. Ce sont souvent des ions avec un petit rapport charge ionique/taille, tels que CNS^-. A l'inverse, les électrolytes dit lyotropes se désorbent ou ne s'adsorbent pas, réduisant leur solubilité dans l'eau et leur CMC et créant ainsi une zone interfaciale appauvrie en ions. Il s'agit des ions avec un large rapport charge ionique/taille, tels que F^-. L'efficacité des électrolytes à abaisser la valeur de la CMC, [20] suit la série dite de Hofmeister qui décrit l'effet des électrolytes sur la précipitation des protéines.

$$½\ SO_4^{2-} > F^- > BrO_3^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > CNS > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > ½Ca^{2+}$$

Additifs organiques

Les additifs de classe I sont des composés organiques polaires, tels que les alcools et les amines, qui, à faible concentration, sont capables d'abaisser la valeur de la CMC en réduisant les répulsions entre tensioactifs, [21]. Ces additifs ont tendance à s'adsorber soit à proximité de l'interface micelle-eau (additif à courte partie hydrophobe), soit au centre de la micelle, entre les monomères de tensioactif (additif à plus longue partie hydrophobe). Les additifs de classe II modifient les interactions eau-tensioactif, [21]. L'urée et le formamide améliorent le degré d'hydratation de la tête polaire des tensioactifs non ioniques, repoussant ainsi la micellisation et augmentant la valeur de la CMC.

I.5.3. Structure et morphologie des tensioactifs

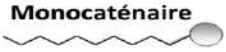
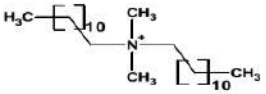
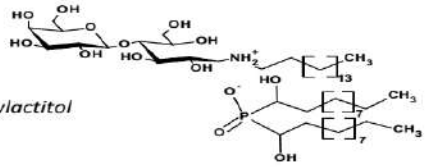
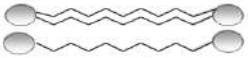
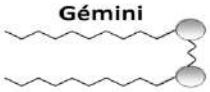
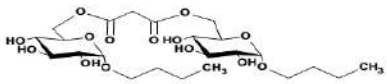
D'un point de vue énergétique, l'adsorption à l'interface eau-air est plus favorable que la micellisation car les têtes polaires sont entièrement solvatées par l'eau et les queues

hydrophobes interagissent avec l'air, plus lipophile que l'eau. Dans l'eau, les interactions entre les têtes polaires et le solvant induisent des diminutions d'énergie, tandis que les interactions entre queues hydrophobes et solvant induisent une augmentation d'énergie. Le tensioactif en solution cherche donc en permanence à réduire son énergie, et la micellisation en est une conséquence.

Une autre approche de la formation des micelles peut être faite en tenant compte des interactions attractives entre les parties hydrophobes et les interactions répulsives entre les têtes polaires. L'agrégation, et la morphologie des agrégats, sont le résultat de l'équilibre entre ces forces. L'énergie totale du système peut être décrite comme la somme des énergies des interactions entre les tensioactifs, et entre chacun des tensioactifs et le solvant, [20], de la nature et de la taille de la tête polaire et de la longueur de la queue hydrophobe. La structure des tensioactifs peut être :

- ✓ **monocaténaire**, **bicaténaire** ou **tricaténaire** (Tableau I.2, Entrées 1-3), selon que la tête polaire porte respectivement une, deux ou trois chaînes alkyles,
- ✓ **bolaforme** (Entrée 4), lorsque deux têtes polaires sont reliées par un ou deux segments hydrophobes,
- ✓ **gémini** (Entrée 5), lorsque deux têtes polaires portent chacune une chaîne hydrophobe et sont reliées entre elles par un segment hydrophobe appelé espaceur mésogène.

Tableau I.2. Classement des structures de tensioactifs

Entrée	Morphologie du tensioactif	Exemple
1	Monocaténaire 	*Dodécylsulfate de sodium* 
2	Bicaténaire 	*Bromure de diméthyl-dodécyl ammonium* 
3	Tricaténaire 	*Bis(α-hydroxydodécyl) phosphinate de 1-N-dodécylammonium-1-déoxylactitol* 
4	Bolaforme 	*1-(1-Deoxy-D-mannitol-1-ylamino)-6-(1-deoxy-D-glucitol-1-ylamino)hexane* 
5	Gémini 	*1,5-bis-[6-O-(n-butyl-α-D-glucopyranoside)] glutarate* 

I.5.4. Effet de la température

I.5.4.1. Point de Krafft des surfactifs ioniques

Lorsque la température augmente, on constate que la solubilité des surfactifs ioniques a tendance à augmenter. Cette augmentation est relativement lente (voir Figure I.9). Cependant, à partir d'une certaine température, appelée température de Krafft, on observe que la solubilité augmente très rapidement. En réalité, on réalise la miscibilité dans tout l'intervalle de composition quelques degrés au-dessus. Ceci indique que le mode de solubilisation du surfactif change à la température de Krafft : de solubilisation monomoléculaire, il passe à une solubilisation micellaire. Donc la température de Krafft correspond au point où la solubilité du surfactif atteint sa CMC. En dessous de la température de Krafft, le surfactif n'est pas assez soluble pour qu'il soit en concentration suffisante pour former des micelles, donc l'équilibre se fait entre une solution monomoléculaire et le surfactif solide précipité.

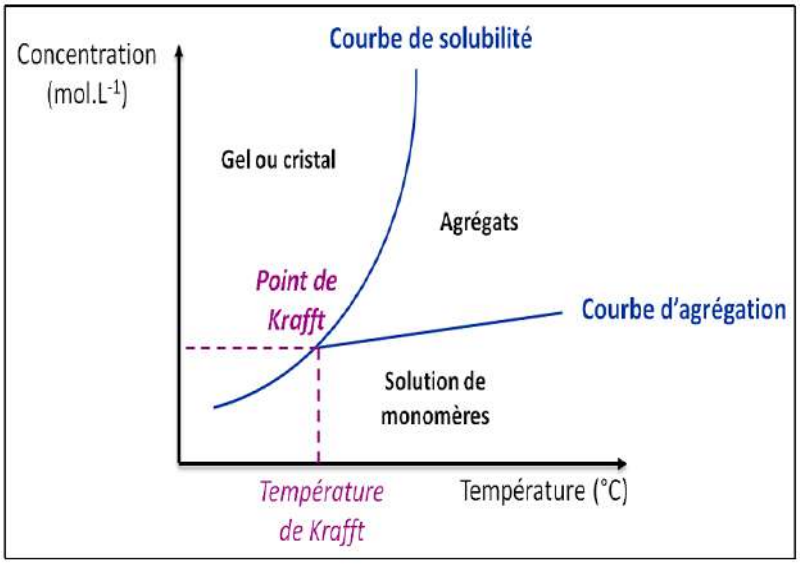


Figure I.9. Représentation du point de Krafft

Du fait que la température de Krafft correspond au point d'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de la CMC en fonction de la température, elle dépend de n'importe quel effet susceptible d'affecter la CMC. Ainsi on observe que la température de Krafft augmente avec la longueur du groupe lipophile du surfactif. Quant à l'effet des électrolytes, il est plus difficile à interpréter, car ceux-ci produisent un effet tant sur la CMC que sur la courbe de solubilité. Selon l'effet dominant, il se produit une augmentation de solubilité qui peut conduire jusqu'à une solubilisation micellaire, ou une diminution de solubilité ayant pour résultat la précipitation d'une partie du surfactif.

Tableau I.3. Point de Krafft des alkylsulfonates de sodium en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe

Composé	Point de Krafft (°C)
$C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$	38
$C_{14}H_{29}SO_3^-Na^+$	48
$C_{16}H_{33}SO_3^-Na^+$	57
$C_{18}H_{37}SO_3^-Na^+$	70

I.5.4.2. Point de trouble des surfactifs non-ioniques

Le point de trouble concerne les tensioactifs non ioniques, car leur solubilité dans l'eau provient essentiellement des interactions qu'ils forment avec le solvant. Lors de l'augmentation de la température d'une solution de tensioactif, en raison de l'agitation thermique, la tête polaire des tensioactifs est partiellement déshydratée par rupture des liaisons hydrogène avec l'eau. Si le nombre de ces liaisons hydrogène n'est pas suffisant pour contrebalancer les forces attractives entre les chaînes hydrocarbonées, la taille des micelles augmente rapidement, ce qui provoque une agrégation des micelles en "super-micelles".

Le trouble correspond à une démixtion entre une phase riche en tensioactifs, appelée coacervat, et une phase plus diluée, dont la concentration en tensioactifs est généralement voisine de la CMC. Cette démixtion est réversible : par refroidissement de la solution, à une température inférieure à la température de trouble, le milieu redevient homogène.

Dans le cas d'un tensioactif non ionique, la température de trouble passe par un minimum lors de l'augmentation de la concentration (Figure I.10). La température de trouble dépend également de l'hydrophilie du tensioactif. Un tensioactif ayant une valeur de HLB élevée présente une courbe de démixtion à haute température, parfois supérieure à 100 °c. La courbe est décalée vers des températures plus basses lorsque la HLB du tensioactif est faible. Le phénomène de solubilisation et de point de trouble est très employé dans les opérations de dépollution d'effluents industriels, [47].

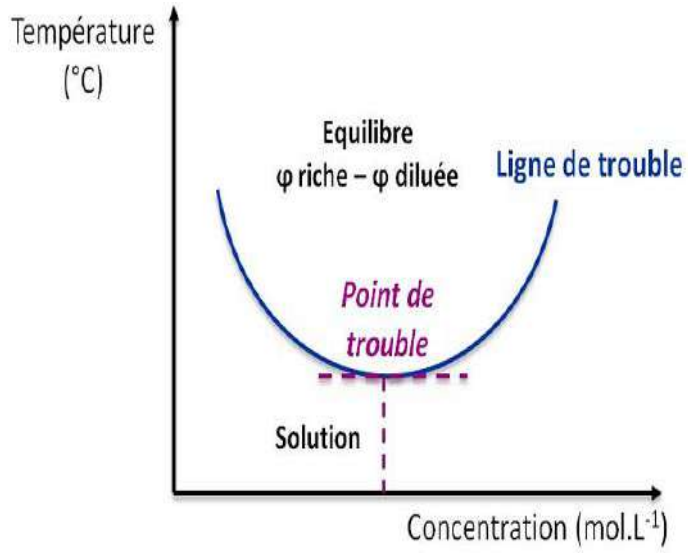


Figure I.10. Représentation du point de trouble d'un tensioactif non ionique

D'un point de vue pratique, pour opérer en solution micellaire, il faut donc travailler :

↳ À une concentration supérieure à la CMC

↳ À une température supérieure au point de Krafft pour les tensioactifs ioniques

↳ À une température inférieure au point de trouble pour les tensioactifs non ioniques

I.6. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES TENSIOACTIFS

I.6.1. Le pouvoir moussant

×***Définition et structure d'une mousse :*** Une mousse est une dispersion d'un gaz, le plus souvent de l'air, dans un liquide, en présence d'un troisième composant, [21]. Les molécules amphiphiles vont s'adsorber aux interfaces gaz/liquide et les stabiliser par abaissement de la tension superficielle, limitant ainsi l'éclatement des bulles de mousse. La tension superficielle élevée tend à faire grossir les bulles pour minimiser la surface interfaciale entre elles. Dans une colonne de mousse, le gaz contenu dans les petites bulles a tendance à migrer vers les grosses bulles, où la pression est plus faible : c'est le grossissement, ou mûrissement. Les bulles de gaz formées se déplacent rapidement sous l'effet de la poussée d'Archimède et s'accumulent à la surface du liquide, encapsulées dans des films de liquide (Figure I.11).

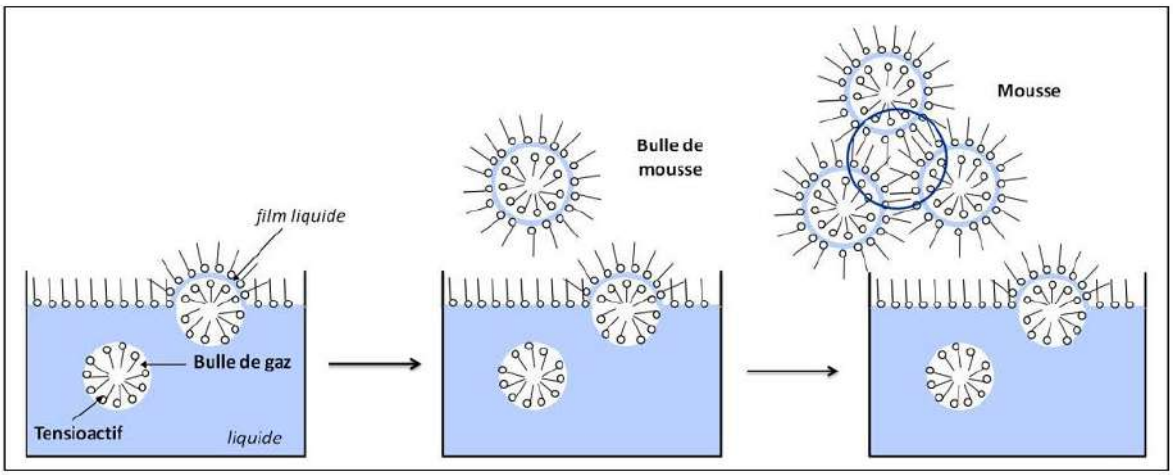


Figure I.11. Schéma de la formation d'une mousse

×***Choix du tensioactif promoteur de mousse :*** Il faut distinguer l'efficacité, c'est-à-dire la concentration minimum de tensioactif requise pour produire une quantité significative de mousse, et la performance, c'est-à-dire la hauteur maximum de mousse obtenue avec une solution de tensioactif quelle que soit sa concentration. D'autre part, il faut distinguer la

production de mousse ou moussabilité, mesurée par la hauteur de la mousse formée initialement, et la stabilité de la mousse, traduite par la perte de hauteur de mousse après un certain temps. La quantité de mousse croît généralement avec la concentration en tensioactif et atteint un maximum aux alentours de la CMC.

On peut augmenter la moussabilité en ajoutant des additifs (ou un mélange de tensioactifs) qui réduisent la stabilité des micelles. Faire augmenter la longueur de la chaîne hydrophobe favorise la cohésion et augmente l'élasticité, donc la stabilité, mais abaisse la solubilité dans l'eau, donc la moussabilité. Un compromis entre ces deux effets est obtenu autour de 12 à 14 atomes de carbone pour des chaînes linéaires, et 16 à 18 carbones pour des chaînes insaturées ou ramifiées à température plus élevée.

Mesure du pouvoir moussant : De très nombreux paramètres sont mis en jeu et entrent en compétition dans la formation et le mûrissement d'une mousse. Ils permettent d'estimer l'abondance de mousse produite (moussabilité), et sa persistance (stabilité).

I.6.2. Pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant d'une solution définit son aptitude à s'étaler sur une surface solide, se substituant ainsi à l'air pour aboutir à une surface solide-liquide, [22]. Le mouillage est lié à la loi d'Young-Duprè (Eq. I.6), qui donne l'expression de l'angle de contact θ en fonction des tensions de surface qui se dessinent entre l'air (V), le solide (S) et le liquide (L).

$$cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \qquad \text{(I.6)}$$

Plus l'angle de contact est faible, plus le liquide (ou la solution) mouille la surface (ex : tissu, peau ...). La Figure I.12 décrit les types de mouillage définis par l'angle de contact, [22].

- θ=180°, la surface solide adhère simplement au liquide (mouillage nul)
- θ=90°, la surface est immergée par le liquide
- θ<1°, il y a submersion (mouillage presque parfait)

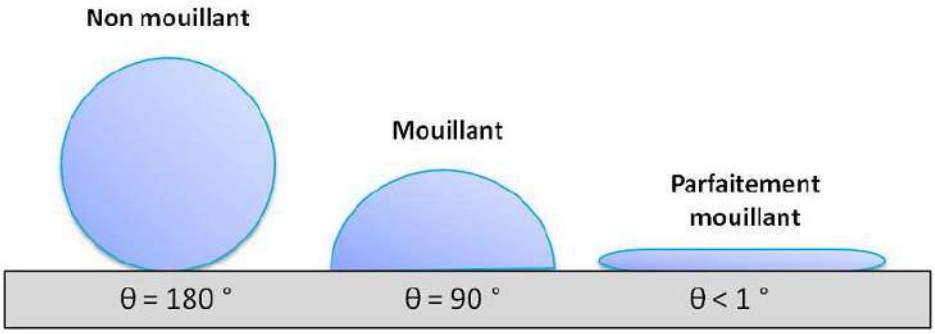


Figure I.12. Schémas du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions

I.6.3. Pouvoir émulsifiant

Les tensioactifs participent au phénomène de dispersion des particules liquides, dans une autre phase liquide non miscible (Figure I.13). Ce phénomène est appelé émulsification. La valeur de HLB du tensioactif détermine la stabilité et l'aspect de la dispersion : HLB 1-3, pas de dispersion ; HLB 3-6, dispersion grossière; HLB 10-13, dispersion opalescente ; HLB>13, dispersion transparente. Cette aptitude à émulsifier est largement valorisée dans la formulation de produits cosmétiques (crème, lait) et phytosanitaires, [23].

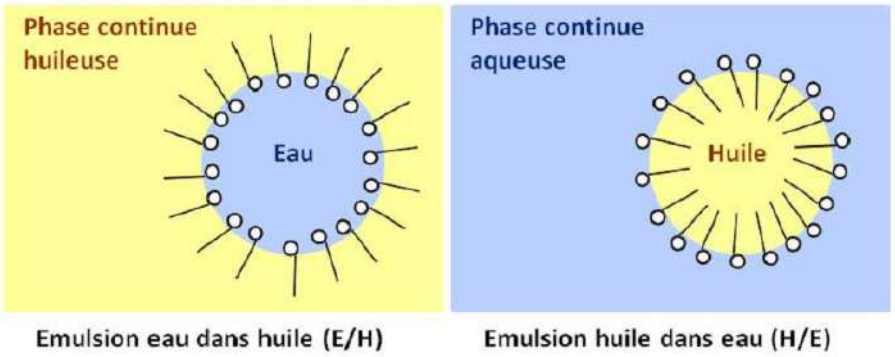


Figure I.13. Structure microscopique d'émulsions E/H et H/E

I.6.4. Pouvoir solubilisant

Dans la configuration des micelles, des matières organiques peu ou pas solubles dans l'eau peuvent s'incorporer dans le cœur lipophile des agrégats de tensioactifs (Figure I.14). On observe alors une solubilisation, [24]. Cette propriété solubilisante est très recherchée en détergence et dans les systèmes de dépollution des sols.

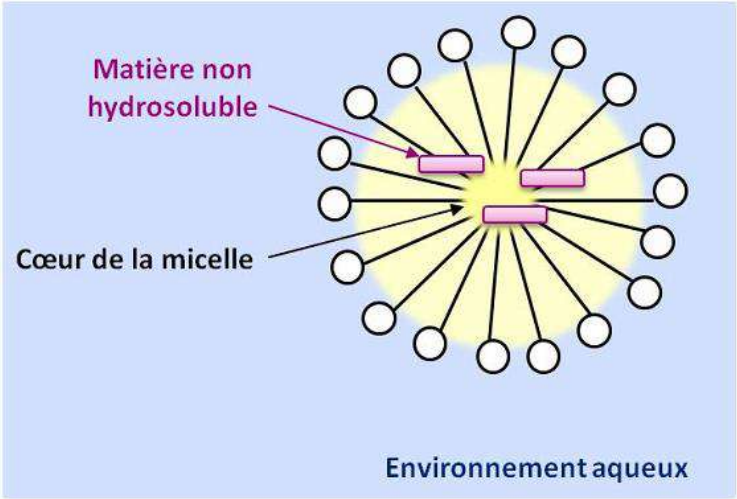


Figure I.14. Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle

I.7. BIOSURFACTANTS

Les biosurfactants sont des composés biologiques actifs des détergents (synthétisés par des micro-organismes); qui possèdent les mêmes propriétés tensioactives que leurs homologues chimiques. Ce sont des molécules amphiphiles constitués d'une partie hydrophile polaire et d'une partie hydrophobe non polaire. Généralement, le groupement hydrophile est constitué d'acides aminés, peptides ou de polysaccharides (mono ou di) ; le groupement hydrophobe est constituée d'acides gras saturés ou non saturés, [25].

I.7.1. Types des biosurfactants

Contrairement aux surfactants synthétisés chimiquement, qui sont généralement classés en fonction de la nature de leurs groupes polaires. Les biosurfactants sont généralement classés principalement par leur composition chimique et leur origine microbienne. Rosenberg and Ron, [26] a classés les biosurfactants en deux classes :

- Les biosurfactants à faible poids moléculaire qui sont efficace dans l'abaissement de la tension superficielle et interfaciale. Les principales classes de ce type des biosurfactants sont : les glycolipides, les lipopeptides et les phospholipides.
- Les biosurfactants à poids moléculaire élevé qui sont très efficace comme agents émulsifiants et stabilisateurs. Cette classe des biosurfactants comprend également les polymériques.

La plupart des biosurfactants issus de diverses souches microbiennes sont soit anionique, cationique ou neutre et la fraction hydrophobe est basée sur une longue chaîne

d'acides gras ou dérivés d'acides gras, tandis que la portion hydrophile peut être un glucide, un acide aminé phosphaté ou peptide cyclique**.**

I.7.2. Classification suivant la composition chimique

Les biosurfactants sont classés suivant la nature chimique de leur composition, la composition biochimique de leur structure, la source de carbone et la type de micro-organisme producteur. On distingue cinq grandes classes de biosurfactants : les glycolipides, les lipopeptides, les phospholipides, les liposaccharides et les lipides neutres, [27]**.**

I.7.2.1. Glycolipides

Les glycolipides sont constitués d'hydrates de carbone en combinaison avec une longue chaîne d'acides aliphatiques ou d'acides hydroxyaliphatiques**.** Les glycolipides les plus étudiés sont les *rhamnolipides*, les *tréhalolipides* et les *sophorolipides* **.**Le préfixe attaché au mot lipide est caractéristique de l'hydrate de carbone de l'extrémité hydrophile du surfactant. Il s'agit des sucres à savoir le *rhamnose*, le *sophorose* ou le *tréhalose,* [27]**.**

A. Rhamnolipides

Ce sont des glycolipides constitués d'un ou de deux molécules de *rhamnose* qui sont liées à une ou deux molécules d'acide β hydroxydécanoique, mono-rhamnolipide ou di-rhamnolipide. Les rhamnoses dans le cas du di-rhamnose sont liés par des liaisons osidiques caractéristiques d'un polysaccharide. Ainsi les liaisons acides grasses rhamnose sont effectuées entre le groupement carboxylique d'un polyacide qui réduit les fonctions alcools du sucre. Un autre cas peut s'opérer entre un groupement carboxylique primaire ou d'un deuxième acide formant ainsi une fonction ou groupement ester **(**figure I.15**)**. La production des rhamnolipides comme glycolipides a été décrite pour la première fois dans par Jarvis and Johnson, (1949) sur *Pseudomonas aeruginosa*.

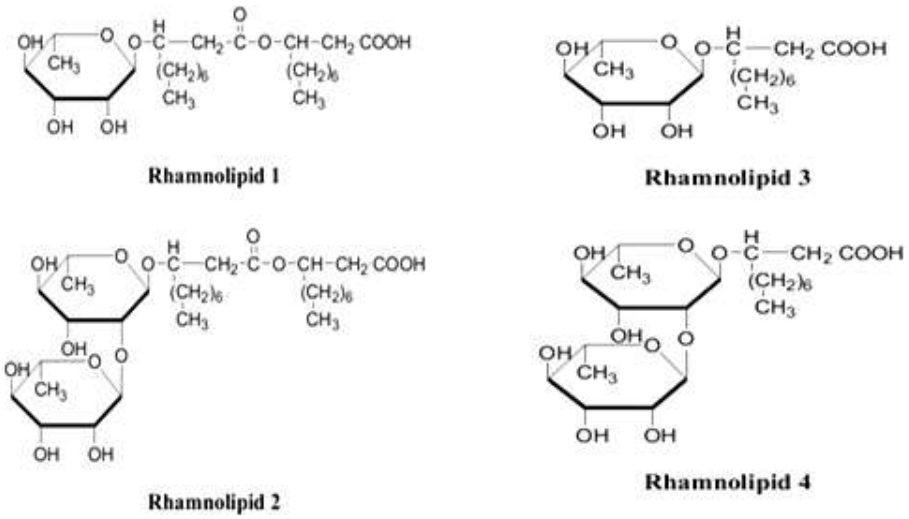


Figure I.15 : Structure de rhamnolipide R1, R2, R3, R4 produit par *Pseudomonas aeruginosa* [28].

B. Tréhalolipides

Plusieurs types structurels de tréhalolipidiques ont été signalés, produits généralement par des microorganismes du genre Mycobactérie. Le disaccharide tréhalose est lié à l'acide mycolique impliqué dans la structure des tréhalolipides de part sont carbone C-6 chez la plupart des espèces Mycobactéries, *Nocardia, Corynebacterium, Rhodoccocus erytropholis…* Les acides mycoliques ont une longue chaîne, α-ramifiées-β-hydroxyle acides gras (figure I.16). Les tréhalolipides provenant de différents organismes diffèrent par la taille et la structure de l'acide mycolique qu'ils contiennent, le nombre d'atomes de carbone et le degré d'instauration, [29]**.**

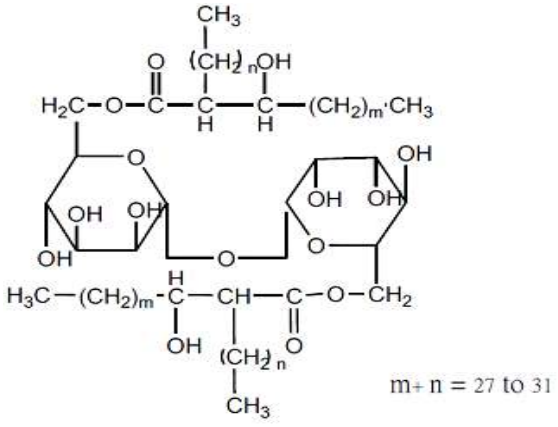


Figure I.16 : structure de tréhalolipides

C. Sophorolipides

Les sophorolipides sont produits par *Candida bombicola* et *Torulopsis* après leur culture dans un milieu à base de glucose et de composés lipophiles, Wagner and Lang, (1996). Les

sophorolipides sont produits sous forme d'un mélange de composés à base de dérivés de sophoroses acylés dont chacun est lié à un acide gras hydroxylé (figure I.17). La modification de la composition du milieu de culture par un apport d'un substrat comme le n-hexadecane, conduit à l'augmentation de la productivité de 0,46 g de sophorolipides constitué en majorité d'acide gras, en utilisant la levure *Candida apicola Met 43747* **.**

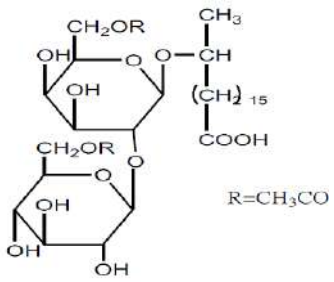


Figure I.17 : structure des sophorolipides produit par *Torulopsis* et *C.bombicola*.

I.7.2.2. Lipopeptides

A. Surfactine

Les lipopeptides sont composés d'un lipide attaché à une chaîne polypeptide, on distingue, [26]**.** La surfactine est une lipopeptide cyclique produites par *Bacillus subtilis ATCC 21332.* Elle est l'une des plus puissants biosurfactants. Elle est composée de sept acides aminés : L-Glu1-Leu2-D-Leu 3-L-Val4-L-Asp5-D-Leu6–L-Leu7 structurés en anneau couplé à une chaîne d'acide gras suivant un cycle lactonique, (Figure I.18).

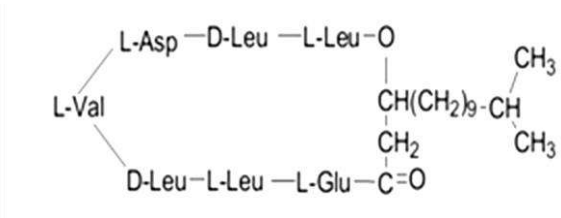


Figure I.18 : Structure de lipopeptide cyclique de surfactine produit par *Bacillus subtilis*

Lipoamino-acides (l'ornithine)

C'est un lipide qui contient un seul acide aminé, l'ornithine produit par *Pseudomonas rebescens* [28] , possédant toutes les propriétés des biosurfactants microbiens, emulsification, moussage, émulsionnant etc.

I.7.2.3.Phospholipides

Les phospholipides sont formés de groupements alcools, phosphates et des chaînes lipidiques. Bognolo [30], indique que, bien qu'ils soient présents dans tous les micro-

organismes, il y a peu d'exemples de production extracellulaire. La composition et le type de phospholipides produits par les différentes espèces bactériennes et champignons dépendent de la source de carbone utilisée pour la croissance et des conditions de culture à savoir le pH, la température du milieu de culture.

I.7.2.4. Lipopolysaccharides ou polymériques

Les lipopolysaccharides ou polymériques sont généralement constitués d'une ou plusieurs unités saccharides et d'acides gras, [27]**.**

I.7.2.5. Acides gras et lipides neutres

Les acides gras et lipides neutres sont aussi considérés de part leur source d'origine comme des biosurfactants. Ces composés caractérisés par une masse moléculaire très élevée, Healy et *al., [27]* ont des propriétés similaire que les biosurfactants lors qu'ils sont produit par des microorganismes et les végétaux (Figure I.19).

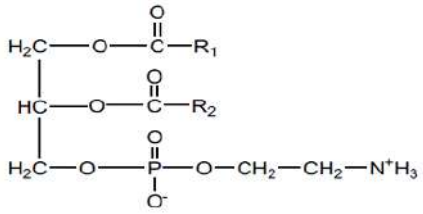


Figure I.19 : Structure d'un acide gras produit par *Corynebacterium lepus*.

Tableau I.4: Quelques exemples des biosurfactants.

Les classes	**Biosurfactants**	**Microorganisme**
Glycolipide	Rhamnolipides tréhalolipides sophorolipides.	*Pseudomonas aeruginosa* *Rhodococcus erithropolis* *Arthobacter sp. Candida bombicola, C. apicola*
Lipopeptide et lipoprotéine	Surfactin , ornithine	*Bacillus subtilis, Pseudomonas rebescens*
Phospholipide	Phospholipide	*Corynebacterium*
Acide gras	Acide gras	*Corynebacterium lepus*
Lipide neutre	Lipide neutre	*Clostridium pastriamum*
Polymérique	Emulsan	*Acinetobacter , Calcoaceticus*

I.8. MICROORGANISMES PRODUCTEURS DES BIOSURFACTANTS

Les biosurfactants sont principalement produits par des micro-organismes se développant de manière aérobie dans un milieu aqueux contenant une ou plusieurs sources de carbone, comme des hydrates de carbone, des huiles ou des hydrocarbures, [28]. Les microorganismes produisant les biosurfactants sont :

- Genre bactérien: *Rhodococcus, Arthrobacter, Brevibacterium, Mycobacterim, Corynebacterium, Acinetobacter, Pseudomonas, Bacillus.*
- Genre fongique : *Torulopsis, Candida, Pseudozyma, Yarrowia, Kluyveromyces et Saccharomyces.*

I.8.1. *Pseudomonas aeruginosa* :

Le genre *Pseudomonas* est un grand groupe bactérien particulièrement important qui appartient à la sous-classe γ des protéobactéries et comprend plus d'une centaine d'espèces ubiquitaires.

Pseudomonas aeruginosa (en latin : aeruginosus signifiant recouvert de rouille) est un des membres de la famille des Pseudomonaceae.

C'est un bactérie pathogène opportuniste actuellement connue sous le nom de P. aeruginosa a reçu plusieurs noms à travers son histoire sur la base de ses cultures de coloration bleu-vert caractéristique produisant le plus souvent des pigments de pyocyanine et de pyoverdine, ainsi que son odeur aromatique caractéristique (seringat).

C'est un germe ubiquitaire, que l'on retrouve partout, mais de manière privilégiée dans les milieux humides ou aqueux, tels les sols, les plantes, les végétaux.

Il s'agit d'un bacille à Gram négatif en forme de bâtonnet de 1 à 3 µm de long et 0,5 à 0,8 µm de large. P. aeruginosa est une bactérie dépourvue de spores et de capsules, mobile grâce à la présence d'un flagelle monotriche polaire (figureI.20). C'est une bactérie mésophile capable de se développer dans des températures allant de +4°C à +45°C avec une température optimale de croissance entre 30 et 37°C. P. aeruginosa est une bactérie aérobie possédant un métabolisme oxydatif, mais en absence d'oxygène elle peut utiliser les nitrates comme accepteur d'électrons.

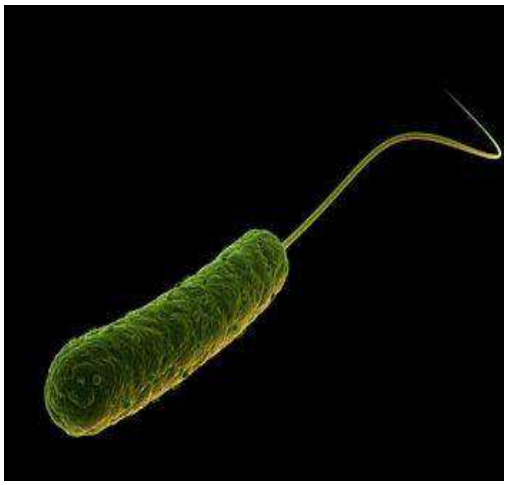


Figure I.20: *Pseudomonase aeruginosa*

La pathogénicité de *P. aeruginosa* est attribuée à la production de plusieurs facteurs de virulence, hautement induits dans l'infection et s'expriment préférentiellement sur les terrains immunodéprimés.

En fait cette bactérie est décrite comme le prototype du germe hospitalier et est responsable d'un nombre important d'infections nosocomiales diverses et pouvant être sévères. C'est d'une part, un des germes le plus fréquemment retrouvé dans les cas de pneumonies associées à l'emploi d'une ventilation mécanique; d'autre part, il est responsable d'infections urinaires et de bactériémies; il est moins fréquemment associé à des infections de plaies chirurgicales ou de brûlures, d'otites malignes externes chez le patient diabétique, d'infections de la sphère gastro-intestinale tel qu'abcès intra-abdominal, cholangite, péritonite, pancréatite; enfin d'ostéomyélite, de kératite (panophtalmite) et finalement d'endocardite chez les patients toxicomanes.

Malgré le Pseudomonas aeruginosa est pathogène opportuniste ; mais sont utilisés dans la production des rhamnolipides des propriétés tensio-actives, [31]**.**

I.9. PRODUCTION DES BIOSURFACTANTS

La production de biosurfactants est un phénomène communément observé lors de la croissance d'un microorganisme de manière aérobie par respiration anaérobie sur des substrats insolubles ou solubles dans l'eau, constitués d'une ou plusieurs sources de carbone. Les paramètres indicatifs de cette production sont la réduction de la tension superficielle du milieu de culture par abaissement de la conductivité ainsi que l'émulsification du milieu ; [27]**.**

En effet, les bactéries synthétisent les biosurfactants qui sont soit des molécules intracellulaires, extracellulaires ou localisées à la surface de la cellule pour faciliter la diffusion des substrats hydrophobes en générale à l'intérieur de l'espace péri-plasmique membranaire comme les hydrocarbures ou leurs dérivés jusqu'à l'intérieur de la cellule bactérienne à fin de les dégrader, [32].

Le succès de l'utilisation et la production des biosurfactants sont relatifs à l'obtention des substrats et des coûts de production optimaux. La valorisation des déchets et substrats issus des rejets industriels divers permettra d'établir un équilibre entre la quantité produite, le coût et la qualité des biosurfactants pour leur utilisation comme alternative aux tensioactifs synthétiques.

I.10. LES AGRO-TENSIOACTIFS

Il convient de faire la distinction entre les tensioactifs naturels, les biotensioactifs et les agro-tensioactifs. Un tensioactif naturel est une molécule existante chez les organismes vivants du règne animal ou végétal, les saponines et la lécithine en sont des exemples, [33].
Les biotensioactifs sont produits par l'action d'un micro-organisme biologique (levure, bactérie, champignon ...), [4]. Les lipopeptides et les sophorolipides sont des exemples de biotensioactifs. Les agro-tensioactifs sont des tensioactifs partiellement ou totalement biosourcés. C'est à dire qu'une ou les deux parties (hydrophile et hydrophobe) sont d'origine végétale. Une grande variété d'intermédiaires chimiques peuvent entrer dans la composition des tensioactifs biosourcés pour leur fournir un caractère hydrophile (sucres, protéines …) ou hydrophobe (acides gras, phospholipides, …). Nous citerons, à titre d'exemple, les esters d'acides gras de polyglycérol (ex. polyglycérol monolaurate), les amines grasses éthoxylées (ex. cocoamine éthoxylate), les polyglycosides d'alkyle (ex. polyglucosides d'octyle/décyle) et les dérivés d'acides aminés (ex. *Nα*-butyl, *Nε*-palmitoyl lysine). Les agro-tensioactifs peuvent présenter certains avantages par rapport aux tensioactifs d'origine pétrochimique, comme une agressivité réduite vis à vis de l'épiderme, une meilleure biodégradabilité et biocompatibilité (avec les boues et les plantes), une plurifonctionnalité, une bonne image marketing. Leurs principaux inconvénients sont un prix parfois élevé (comparé au tensioactif d'origine pétrochimique) et les impuretés et les variabilités liées à la composition des matières premières (présence de pesticides, origine modifiée génétiquement …). Les APGs peuvent être qualifiés de tensioactifs 100% biosourcés, « totalement verts », respectueux de

l'environnement, car ils sont synthétisés à partir de pentoses et d'hexoses, matières premières issues de l'industrie sucrière ou de l'amidon, abondantes et peu onéreuses, et à partir d'alcools gras contenus dans les huiles de trituration et de raffinage des graines oléagineuses. Performants, facilement biodégradables, peu toxiques et présentant une très bonne tolérance dermatologique, les APGs entrent dans la composition de nombreuses formulations cosmétiques (ex. shampoing, baume à lèvres) et détergentes.

I.11. SOLUBILISATION MICELLAIRE

I.11.1. Définition

La solubilisation micellaire (augmentation apparente de la solubilité) consiste à amener une substance initialement insoluble et thermodynamiquement stable (solubilisât) à l'état de solution ou de suspension colloïdale, par l'addition d'un ou de plusieurs composés amphiphiles.

I.11.2. Les sites de solubilisation

La grande majorité des auteurs font la différence entre quatre types de solubilisation suivant la nature du solubilisât, [34]:

a) Dans le cas de composés non-polaires, tels que les hydrocarbures ou les huiles, la solubilisation se réalise à l'intérieur des micelles (Figure I.21). Ces dernières peuvent alors se dilater jusqu'à devenir des microgouttelettes de plusieurs centaines d'Angstrœms, recouvertes d'une couche de tensioactif. Ces structures se définissent comme des "microémulsions", elles peuvent solubiliser une quantité considérable d'huile.

b) Le deuxième type de solubilisation concerne les additifs amphiphiles, comme les alcools. Dans ce cas, il s'agit d'une co-micellisation, c'est-à-dire de la formation de micelles mixtes contenant les deux amphiphiles. D'une certaine façon on peut dire que l'alcool se comporte comme un co-tensioactif. Dans certains cas, la co-micellisation produit des micelles avec un grand pouvoir de solubilisation, lequel provient d'un effet synergique. On notera qu'une situation identique peut se présenter lors du mélange de deux ou plusieurs tensioactifs, ce qui a une grande importance pratique, car les tensioactifs commerciaux sont nécessairement des mélanges de complexité variable.

c) Le troisième type de solubilisation correspond aux additifs insolubles tant dans l'eau qu'à l'intérieur lipophile des micelles. Il semble qu'ils s'adsorbent à la surface des

micelles (Figure I.21). Ce type de solubilisation s'apparente aux phénomènes de dépôt de particules organiques ou colloïdales à la surface.

d) Le dernier type de solubilisation est caractéristique des micelles de tensioactifs non ioniques dont l'hydrophilie consiste en une ou plusieurs chaînes de poly-oxyde d'éthylène (Figure I.21). Il semblerait que certains composés organiques puissent être emprisonnés dans ces chaînes hydrophiles, lesquelles peuvent atteindre plusieurs dizaines d'unités d'oxyde d'éthylène et donc agir comme des agents pseudo-chélatants, [35]. Dans les quatre cas cités, on peut facilement vérifier qu'il s'agit d'une solubilisation micellaire en réalisant une dilution de la solution. Quand la concentration en tensioactifs décroît en dessous de la CMC, la disparition des micelles libère les additifs que ces dernières solubilisaient, ce qui conduit à une séparation de phases, qui se traduit par une turbidité ou une précipitation.

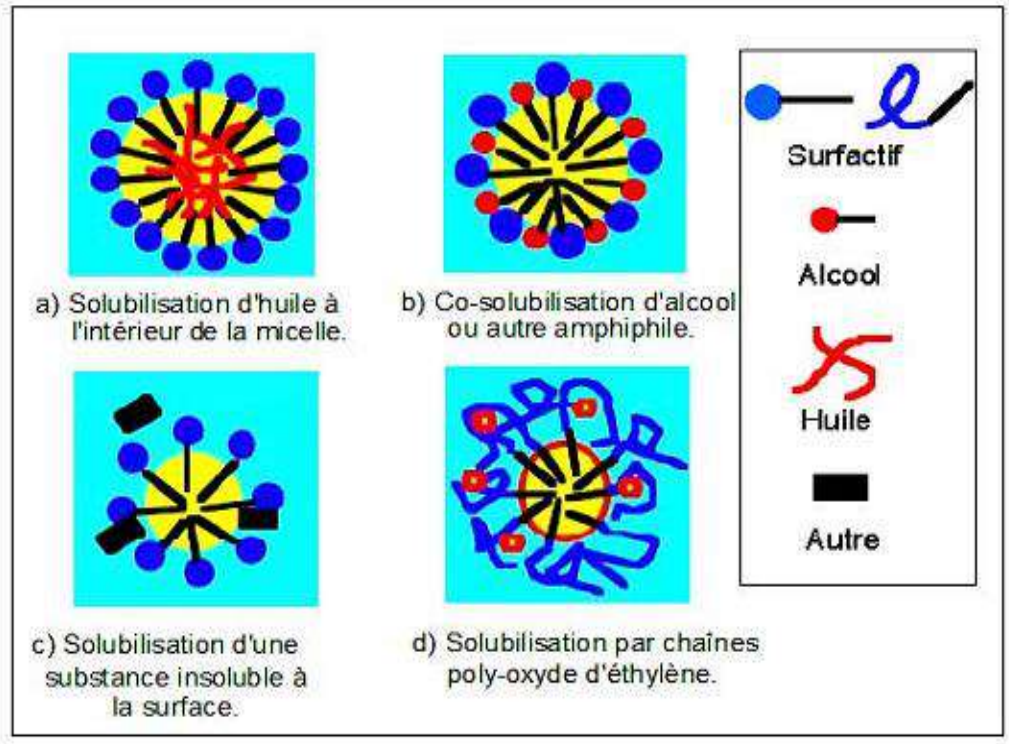


Figure I.21 : Les différents sites de solubilisation micellaire [36]

CHAPITRE II
LES COLORANTS

LES COLORANTS

II.1. INTRODUCTION

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.).

Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes, [37]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques, [38].

II.2. GENERALITES

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense, [39].

Le tableau II.1, donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule**.**

II.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité, [39].

II.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore(Tableau II.1).

Tableau II.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, [37]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO2 ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

II.3.1.1. Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich a découvert l'azobenzéne C_6H_5-N=N-C_6H_5, mais Peter Griess qui a effectué les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits [44]**.** Suivant le nombre de chromophores « ***azo »*** rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (**-N═N**-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répondue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes, [45,46]**.** Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents, [47]**.** Or ces composés organiques

cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistantes**.**

- **Toxicité des colorants azoïques :**

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal.

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme. Ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines, [49].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO_2) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [50]. L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L encolorant azoïque dans l'eau potable.

II.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose, [48]

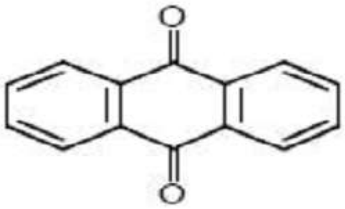


Figure II.1 : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracéne, dérivé de l'anthracène)

II.3.1.3. Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

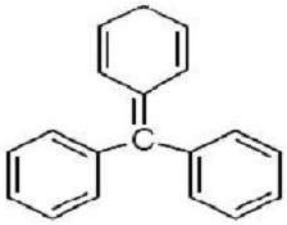


Figure II.2 : Structure du colorant triphénylméthane

II.3.1.4. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [49].

II.3.1.5. Les colorants xanthènes

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie, [49,50].

II.3.1.6. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.), [51]**.**

II.3.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

II.3.2. Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation …). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index "

II.3.3. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [40]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

Colorants naturels ;

Colorants synthétiques.

II.3.3.1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et les corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple: garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans

les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

II.3.3.2. Les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation.

Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) [41]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels, [42]**.**Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = Red ; Y = Yalow ou G= Green ; B = Blue ; 2B = more Blue, etc…) ou une qualité (L =résistant à la lumière), [43].

II.3.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de forces variables selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Le tableau I.2, représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile**,** [4].

Tableau II.2: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile

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

II.3.4.1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine, [52]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,…etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose, [53]. Ces colorants ont les structures suivantes :

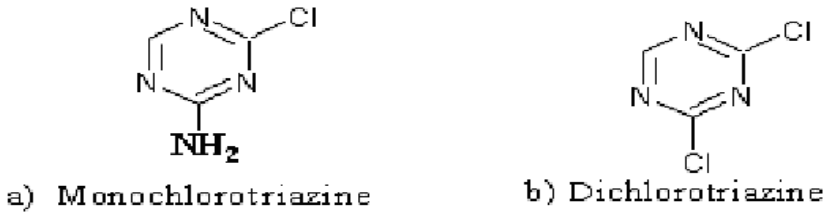


Figure II.3: les groupes réactifs du colorant réactif

II.3.4.2.Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO_3Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché, [54]

II.3.4.3. Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...) Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant (-SO_3Na). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, …etc. [38]**.** Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintes en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes, [42].

II.3.4.4. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtesou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

II.3.4.5. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

II.3.4.6. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_8$)**,** un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques**.**Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière, [53]**.**

II.3.4.7.Les colorants au soufre

Sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à lalumière va de moyenne à bonne , [53].

II.4. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui différent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avantd'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupementscancérigènes 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, [26].

Parmi les colorants industriels, nous nous somme intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo (–N=N-). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou une rhinite d'origine professionnelle.

II.5. CONCLUSION

Les colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimés à plus de 800 000t/an et les colorants azoïques sont majoritaireset représentent 60-70%. Compte tenu de la compositiontrès hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduitsouvent à la conception d'une chaîne de traitement physico- chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Dés études ont montré queplusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et letraitement biologique de ces colorants semble présenter unintérêt scientifique majeur.

Le chapitre III sera consacré à l'étude des traitements physico-chimiquescommuns (adsorption, coagulation/floculation,précipitationetc.) qui sont couramment utilisés pour leseffluents industriels.

CHAPITRE III
METHODES DE TRAITEMENT DES COLORANTS

METHODES DE TRAITEMENT DES COLORANTS

III.1. INTRODUCTION

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles…), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation.

III.2. NECESSITE DU TRAITEMENT

III.2.1. Le danger des rejets textiles

III.2.1. 1. Les dangers évidents

a. **Eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante 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 des cours d'eau et des eaux stagnantes.

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 [54] 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 colorations anormales. Willmott et al. [55] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 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.

III.2.1. 2. Les dangers à long terme

a. **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [56]. 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,

➢La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,

➢Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

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, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

c. **Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [55]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [16, 22].

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés [56]. La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase exprimée au niveau du foie [57] ou

d'une azoréductase exprimée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobie pour se transformer en composés aminés cancérigènes. Ainsi l'azoréduction peut donc augmenter ou diminuer la toxicité du colorant d'origine. Nous pouvons distinguer quatre cas, ceux du :

- colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisation;
- colorant toxique à l'origine qui perd sa toxicité après dégradation;
- colorant non toxique à l'origine qui reste non toxique après métabolisation;
- colorant non toxique à l'origine qui devient très toxique après métabolisation.

Tableau III.1. Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes [53]

Colorants azoïques	Effet mutagène et/ou carcinogène	Références
Soudan I : mono azoïque	Mutagène et carcinogène	CHEN (2006)
Soudan II	Carcinogène	
Soudan III diazoïque	Carcinogénicité non évaluée	
Soudan IV	Mutagène	
Rouge de Para	Mutagène et carcinogène	
Colorant azoïques à base de benzidine : vert direct1 ; noire directe 38 ; rouge direct 17 ; rouge directe 28 ; bleue directe 2	Carcinogènes	GOLKA *et al.* (2004)
Bleu disperse 373 ; violet disperse 93 et orange disperse 37	Très mutagènes et carcinogènes	ALVES DE LIMA *et al.* (2007)
N,N-diméthyl-4-aminobenzène et N-méthyle-4-aminoazobenzène	Très mutagènes et carcinogènes	YAHAGI *et al.* (1975)
Rouge de méthyle et Jaune de méthyle	Très mutagènes	CHUNG *et al.* (1981)
Bleu disperse 291	Mutagène	UMBUZEIRO *et al.* (2005)
3-méthyl-diaminoazobenzène	Carcinogène	MEDVEDEV *et al.* (1988)
Orange de méthyle	Mutagène	QUILLARDET et HOFNUNG (1993) ; BEN MANSOUR *et al.* (2009a)
Acide violet 7	Mutagène et carcinogène	BEN MANSOUR *et al.* (2009b,c) ; BEN MANSOUR *et al.* (2010)

d. Sous produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [58].

III.3. ACTIONS CURATIVES: TRAITEMENTS DES COLORANTS

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau III.1). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau III.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [59]

Classe de colorant	Fixation(%)	Fibres utilisées
Acide	80–93	Laine, nylon
Azoïque	90–95	Cellulose
Basique	97–98	Acrylique
De cuve	80–95	Cellulose
Direct	70–95	Cellulose
Dispersé	80–92	Synthétique
Réactif	50–80	Cellulose
Soufré	60–70	Cellulose
Dispersé	60-70	Cellulose

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 se divisent en trois types :

- **Biologique** (Traitement aérobie, Traitement anaérobie)
- **Physique** (Méthodes de précipitation Ex : coagulation, floculation et sédimentation, Adsorption, Osmose inverse, filtration, Incinération).
- **Chimique** (Oxydation, Réduction, Méthode complexométrique, Résine échangeuse d'ions).
- Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants [60].

III.4. METHODES BIOLOGIQUES

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes:

Traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

III.4.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [60]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [61,62]. La décoloration observée dans ces ca s'est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

III.4.2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [63,64].

Venceslas et al. [65], dans leur travaux ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20%. Cette constatation laisse à présager d'autres

techniques qui permettraient d'abaisser la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

Tableau III.3. Quelques études sur la réduction de colorants azoïques par des bactéries aérobie incubées dans des conditions limitées en oxygène [60].

Bactérie	Colorants	% de décoloration (temps d'action)	Référence
Bacillus subtilis IFO 3002	p-aminoazobenzene	80-90	HORITSU *et al.* (1977)
Bacillus subtilis IFO 13719	2-carboxy-4' diméthyl-aminobenzène	100	YATOME *et al.* (1991)
Aeromonas hydrophila var 24B	Plusieurs colorants azoïques	50-90	IDAKA *et al.* (1978)
Aeromonas hydrophila var 24B	Plusieurs colorants azoïques	40-100	YATOME *et al.* (1987)
Sphingomonas xenophoga BN6	Acide rouge 27; Acide orange 20; Acide orange 7; Acide rouge 14; Acide jaune 23; Acide noire 1	-	RAU *et al.* (2002) ; RUSS *et al.* (2000)
Pseudomonas putida mt-2	Acide violet 7 ; Acide orange 52 et acide jaune 17	100	BEN MANSOUR *et al.* (2007) ; BEN MANSOUR *et al.* (2009a,b,c,d,e,f)
Enterococcus faecalis	Orange II; Orange G; Amarante Acide jaune 23	99,4 95,1 99,5 4,0	CHEN *et al.* (2004)
Pseudomonas luteola	Réactive rouge G Réactive RBB Réactive RP_2B Réactive V_2RP	37,4 93,2 92,4 88	HU (1994)
Pseudomonas luteola	Réactive rouge 22	90-99	CHANG *et al.* (2001)
Pseudomonas GM3 *Pseudomonas Q3* *Pseudomonas Z1*	Acide violet 7 Acide rouge 151 Réactive noire 5 Acide jaune 34	97,4; 94,2; 99,6 90,3; 91,4; 98,9 91,1; 87,5; 94,6 91,9; 90,0; 89,5	YU *et al.* (2001)
Pseudomonas pseudomallei 13NA	Bleue directe 6	100	YATOME *et al.* (1981)
Pseudomonas putida	Acide orange 63 Acide rouge 114 Acide orange 51	-	GHORPADE et SPENCER (1993)
Pseudomonas sp. PR41-1	Rouge de méthyle Rouge de Congo Azobenzène *p*-aminoazobenzène *p*-diméthylaminoazobenzène	-	SUGUIRA *et al.* (1999)

III.5. METHODES PHYSIQUES

III.5.1. Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide.
Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [66].

III.5.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran»[67-69].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause du prix des matériaux utilisés [69].

III.5.3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformées par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les

Coagulants Inorganiques Donnent Des Résultats Plus Satisfaisants Pour La Décoloration Des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [58,71]. Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

III.6. METHODES CHIMIQUES

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- ✓ le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- ✓ en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge Polluante
- ✓ le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation
- ✓ en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [72].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [73]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant.

Hamada et al. [74] Ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme.

III.7. RESUME COMPARATIF DES PROCEDES

Bien que les méthodes physiques, chimiques et physicochimiques soient très rapides, elles se sont avérées très coûteuses et peu efficaces compte tenu des normes exigées. En effet, plusieurs études ont montré que ces méthodes sont, d'une part, efficaces contre certaines des molécules colorantes et pas sur d'autres, et d'autre part, qu'elles chargent le milieu naturel avec des polluants organiques parfois plus toxiques que les molécules d'origines. Il est à noter aussi que ces méthodes sont très coûteuses et nécessitent un

équipement bien sophistiqué. Ce constat a permis aux chercheurs et aux industriels de s'orienter vers la recherche d'autres méthodes qui soient plus efficaces et moins coûteuses : ce sont les procédés biologiques. Après ce bref aperçu des principes de fonctionnement des procédés physiques et chimiques de dépollution des rejets de colorants, le tableau III.4 résume les types d'application et leurs principaux avantages et inconvénients.

Tableau III.4. Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques [53].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation – floculation	Alun : $Al(OH)_3$ $Ca(OH)_2$ $FeCl_3$ Polyélectrolytes	Équipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Adjonction obligatoire de produits chimiques Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la couleur Peu d'information sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques Faible consommation énergétique Réduction de la couleur Traitement de grands volumes	Investissement important Sélectif Encrassement rapide des membranes par colmatage Pré et post-traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé Silice	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Investissements et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération onéreuse des adsorbants (voir impossible) Sélectif Formation de boues
Oxydation chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration Décoloration rapide et efficace des colorants solubles et insolubles Opération simple Oxydant puissant Décoloration rapide et efficace	Investissements et coûts de fonctionnement élevés Efficacité limitée pour certains colorants Sous-produits d'oxydation inconnus Coûts élevés Sous-produits d'oxydation inconnus Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes cancérogènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulfite de sodium	Décoloration rapide et efficace des azoïques	Formation d'amines aromatiques (toxiques) Dégradation incomplète

III.8. CONCLUSION

Les données bibliographiques montrent d'une part la diversité des techniques de traitement des effluents issus des activités industrielles et d'autre part celle des polluants présents dans les eaux. Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le

secteur textile ; etc.…). Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montrés que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Il est par conséquent indispensable de suivre l'abattement de la DCO de l'eau à traiter et de vérifier que cette dernière s'annule après le processus. Dans ce sens, la majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et certains ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer.

La mise en œuvre de procédés capables de minéraliser ces colorants s'avère nécessaire. Dans la suite de notre travail, nous allons donner des résultats encourageants concernant l'élimination d'un colorant par la photocatalyse.

CHAPITRE IV
PROCEDURE EXPERIMENTALE

PROCEDURE EXPERIMENTALE

IV.1. OBJECTIF

L'élimination des colorants des eaux usées est actuellement l'un des principaux problèmes rencontrés par l'industrie textile.Le but de la présente étude est d'identifier la nature des interactions entre le biosurfactant et le colorant cationique (bleu de méthylène) par conductimétrie. C'est une méthode simple, rapide et précise pour la détermination de la concentration micellaire critique du biosurfactant en l'absence et en présence du colorant.
L'objectif de ce travail est d'évaluer le degré d'ionisation, les paramètres thermodynamiques à (ΔG, ΔH, ΔS), le pouvoir de lasolubilisation du biosurfactant et du coefficient de partage micellaire. En outre, L'effet des d'électrolytes sur la solubilisation du colorant a été également étudié pour déterminer leurs influences sur les forces d'interactions.

IV.2. MATERIELS ET METHODES

IV.2.1. Matériels

Balance : les masses utilisées ont été pesées à l'aide d'une balance analytique de type Kern (ALS 220-4N)



Figure IV.1. Balance

Agitateur : l'agitation a été assurée par un agitateur magnétique de type OVAN (MCG15E)



Figure IV.2. Agitateur

Plaque chauffante : de type Stuart



Figure IV.3. Plaque chauffante

Conductimètre : de type Hanna (HI 8633)



Figure IV.4. Conductimètre

Thermomètre : de type Hanna (HI 151-00)



Figure IV.5. Thermomètre

pH-mètre : La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de type METROHM (827 pH lab). Le pH-mètre a été préalablement étalonné avec des solutions tampons.



Figure IV.6 : pH mètre

IV.2.2. Produits utilisés

IV.2.2.1. Le colorant étudié

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM). C'est un dérivé de phénothiazine, de nature cationique, il existe sous forme de poudre verte foncé, à divers états d'hydratation: monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisécomme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable.

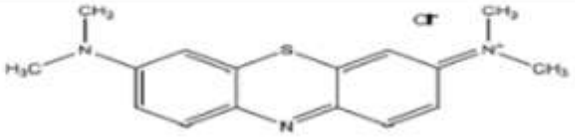
Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

Le Bleu de Méthylène, pris comme un modèle polluant est utilisé sans aucune purification préalable.Le choix du colorant est basé sur les caractéristiques suivantes :

- Solubilité élevée
- Analyse simple par conductimétrie
- Faible volatilité (ou volatilité nulle)

Le tableauIV.1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

TableauIV.1. Propriétés physico-chimiques du BM

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	C16H18N3 ClS
MM (g/mol)	319,85
λmax (nm)	665
Structure	

Les réactifs utilisés durant la réalisation du mémoire sont présentés sur le tableau ci-dessous :

Tableau IV.2. Les produits utilisés dans les expériences

NOM	**Formule brute**	**Masse moléculaire (g/mol)**	**Fournisseur**
Soude	NaOH	39.997	Fluka-chemika
Chlorure de sodium	NaCl	58.443	Chem-Lab NV
Acide chlorhydrique	HCl	36.4694	Sigma-aldrich
Eau distillée	H_2O	18	Distillateur du type GEL
Biosurfactant			

IV.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

IV.3. 1. Caractérisation du BM

La technique conductimétrique est basée sur la mesure de la conductance, cette grandeur est caractéristique des ions qui composent le milieu. Elle permet d'établir une relation proportionnelle entre la conductivité et la concentration de produit utilisé afin d'affirmer que le mélange étudié est plus ou moins riche en ions anionique et cationique.
Pour ce faire, une solution mère de concentration 0.01g/L a été préparée. Dans une série de fioles de 50 ml, des solutions filles ont été préparées par dilution de la solution mère. La conductivité de chaque solution a été mesurée.

IV.3. 2. Caractérisation du Biosurfactant par IR

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. Eneffet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe » sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée.
L'analyse par infrarouge est réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes : 300mg de KBr et 3 mg de masse de biosurfactant finement broyé, la formation d'une pastille nécessite le prélèvement d'une masse du mélange de 30 mg, l'analyse des pastilles est effectuée aux nombres d'ondes variant entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un instrument de type Perkin Elmer.

IV.3. 2. 1. Détermination de la concentration micellaire critique

La concentration micellaire critique (CMC) du biosurfactant a été déterminée par des mesures de conductivité en fonction de la concentration du biosurfactant. Lacellule de mesure est remplie par 75 ml d'eau distillée, volume nécessaire pour immerger toute la partie sensible à la mesure de la conductivité. Une burette est remplie de la solution tensioactive de concentration connue de 0.0888g/L (4CMC), la température du dosage est fixée à une valeur donnée et un volume de 1 ml du titrant est additionné. La solution est ensuite homogénéisée par agitation et enfin une lecture de la conductivité spécifique s'effectue sans agitation afin

d'éviter toute perturbation de la mesure.Cette expérience a été effectuée à différentes températures : 20, 30, 40 et 50°C.

IV.3. 2. 2. Mesure de la température de Krafft

La température de Krafft (T_K) du biosurfactant a été déterminée par des mesures conductimétrique. Elle correspond à la température de dissolution complète pour laquelle le biosurfactant, sous forme de cristal hydraté, passe d'un état trouble à un état transparent. Pour mesurer T_K, nous avons effectué des mesures préalables de la CMC à une température favorisant la formation de la phase micellaire. Connaissant la CMC du biosurfactant, une solution aqueuse de concentration supérieure ou égale à la CMC a été préparée puis placée dans un réfrigérateur à 5°C pendant 24 h où elle prend la forme d'un solide hydraté. A l'aide du bain thermostaté et d'un conductimètre, le suivi de l'augmentation progressive de la température en fonction de la variation de la conductivité spécifique correspondant a permis d'enregistrer la variation de la conductivité en fonction de la température à des intervalles réguliers. La température de Krafft (T_K)est prise comme la température où la courbe de conductivité en fonction de la température montre un changement brusque de pente. Les mesures ont été répétées au moins trois fois.

IV.3. 2. 3. Thermodynamique des micelles

Les paramètres thermodynamiques de micellisation permettent de savoir d'une part, la possibilité de la formation de la phase micellaire et d'autre part le degré de spontanéité de la réaction. L'énergie libre de micellisation du biosurfactant étudié, peut être obtenue à partir de la relation (IV.1).

$$\Delta G_{mic}^{0} = (2 - \alpha)RTLn(CMC) \qquad \text{(IV.1)}$$

Où α est le degré d'ionisation micellaire, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et CMC laconcentration micellaire critique.

IV.3. 2. 4. Degré d'ionisation micellaire α

Le degré d'ionisation micellaire α est défini comme la fraction dissociée des têtes polaires sur la surface micellaire. Il est considéré comme une mesure indirecte des forces de répulsion électrostatique s'exerçant entre les têtes polaires. Ce paramètre α est déterminé à partir des mesures conductimétrique en utilisant la relation (IV.2) représentant le rapport des pentes conductimétrique après la CMC (S2) et avant la CMC (S1) :

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \quad \text{(IV.2)}$$

L'enthalpie de micellisation peut être déterminée à partir de l'équation de Gibbs Helmotz

$$\Delta H_{mic} = -RT[\frac{\partial LnCMC}{\partial T}]_p \quad \text{(IV.3)}$$

Pour évaluer l'enthalpie de formation de micelles, les valeurs des CMC sont corrélées par une équation polynomiale.

$$LnCMC = aT^2 + bT + c \quad \text{(IV.4)}$$

Où les constantes a,b et c sont déterminées par l'analyse de régression des moindres carrés. L'enthalpie de formation de micelles est ensuite calculée numériquement en substituant l'équation IV.4 dans IV.5

$$\Delta H_{mic} = -RT^2(2aT + b) \quad \text{(IV.5)}$$

L'entropie dans le processus de formation de micelles peut être calculée par la relation

$$\Delta S^0_{mic} = \frac{\Delta H_{mic} - \Delta G^0_{mic}}{T} \quad \text{(IV.6)}$$

IV.4. ETUDE PARAMETRIQUE

IV.4.1. Détermination du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire pour que l'équilibre thermodynamique entre « le colorant et le biosurfactant » soit atteint, une quantité du colorant choisi est mesurée en fonction du temps. Une solution du colorant du bleu de

méthylène à une concentration initiale de 1.4 g/L est mise en contact avec une quantité du biosurfactant correspondant à une fois sa CMC, à savoir 0.022 g/L sous une agitation de 200 tours/min et une température de 20°C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps de 5 min et analysés par conductimétrie.

IV.4.2. Influence de la vitesse d'agitation

L'optimisation de la vitesse d'agitation lors de la solubilisation du bleu de méthylène contenu dans une solution aqueuse, consiste à déterminer expérimentalement celle qui après l'équilibre, permet la solubilisation de plus grande quantité d'effluent. Les vitesses d'agitation utilisées dans ce travail sont : 200 ; 250 ; 300 ; 350 et 400 tr/min. Les valeurs des autres paramètres influençant la solubilisation sont les mêmes que celles utilisées lors de la mesure du temps d'équilibre.

IV.4.3. Influence de la température

Pour mieux comprendre le comportement des colorants en contact avec le biosurfactant à différentes températures, nous avons effectué la même expérience que dans le cas de la détermination du temps de contact pour les températures suivantes : 20, 25, 30, 35, 40, 45 et 50°C. Le traitement a été appliqué à des solutions du bleu de méthylène placées dans un bain thermostaté pour maintenir la température constante.

IV.4.4. Influence du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur le procédé de solubilisation du bleu de méthylène par le biosurfactant, nous avons procédé à la détermination de la capacité d'adsorption de chacun des tensioactifs étudiés à différentes valeurs de pH. Pour ce faire, nous avons ajusté le pH des solutions du bleu de méthylène de concentration initiale de l'ordre de 1.4 g/L en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Ainsi, l'effet du pH sur la cinétique de la rétention a été étudié pour les valeurs du pH variant entre 2 et 9. La vitesse d'agitation est maintenue à 200trs/min, la température à 20°C.

IV.4.5. Influence de la concentration du biosurfactant

Afin d'optimiser la quantité du biosurfactant nécessaire pour la solubilisation du bleu de méthylène, l'étude a été effectuée en utilisant différentes concentrations en biosurfactant variant de 0.25 CMC à 4 CMC. Le mélange est à chaque fois agité à 200 trs/min sous une température ambiante et pH neutre.

IV.4.6. Influence de la concentration initiale en effluent

Les essais de solubilisation du bleu de méthylène au moyen du biosurfactant synthétisé au niveau du laboratoire de biomatériaux et phénomènes de transport (LBMPT) ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires ont été étudiés.

La méthode consiste à préparer plusieurs solutions du bleu de méthylène à différentes concentrations : 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 et 0.8g/L dans laquelle, une solution du biosurfactant à une concentration égale à la CMC (0.022g/L) a été ajoutée afin de déterminer la concentration en colorant qui peut être solubilisée par le biosurfactant. La température, le pH initial de la solution ont été maintenus constants durant toute l'évolution de l'expérience. Les solutions sont mises sous agitation à 200 tr/min.

IV.4.7. Influence des sels

L'effet de l'ajout des sels au milieu contenant l'effluent a été étudié en utilisant différents sels. Les expériences ont été menées à température ambiante, au pH de la solution, à 200trs/min, une concentration initiale du colorant de 1.4g/L en ajoutant le biosurfactant à une fois sa CMC. Les deux sels qui ont été testés sont: NaCl et NaOH.

IV.5. ETUDE DE LA SOLUBILISATION DU BLEU DE METHYLENE

La capacité d'un surfactant à solubiliser un colorant est représentée par le RMS : c'est le rapport entre le nombre de moles du colorant solubilisé dans la pseudo-phase hydrophobe et le nombre de moles dubiosurfactant constituant la phase micellaire (Edwards et al. 1991 ; Pennel et al. 1993). Le RMS peut être décrit par l'Equation (IV.7)

$$RMS = \frac{(S_{BM,mic} - S_{BM,CMC})}{(C_{Bios} - CMC)} \quad \text{(IV.7)}$$

Où $S_{BM,mic}$ est la solubilité apparente totale du bleu de méthylène en mol.L^{-1} pour une concentration en surfactant (C_{Bios}) supérieure à la CMC ; $S_{BM, CMC}$ est la solubilité apparente du bleu de méthylène en mol.L^{-1} à la CMC.

Une approche complémentaire pour quantifier l'efficacité de solubilisation du biosurfactant consiste à caractériser le partage d'un composé organique entre les micelles et la phase aqueuse avec un coefficient de partage micelle/eau. K_m est défini comme le rapport entre la fraction molaire du bleu de méthylènedans la pseudo-phase micellaire X_m est la fraction molaire du bleu de méthylènedans la phase aqueuse X_a. La valeur de K_m dépend de la nature du biosurfactant et de l'élément solubilisé ainsi que de la température (Edwards et al. 1991). K_m peut se calculer de la façon suivante :

$$K_m = \frac{X_m}{X_a} \quad \text{(IV .8)}$$

X_m peut-être exprimé par rapport au rapport molaire de solubilisation :

$$X_m = \frac{RMS}{RMS+1} \quad \text{(IV.9)}$$

Pour des solutions diluées, la fraction molaire bleue de méthylène dans la phase aqueuse est

$$X_a = S_{BM,CMC} * V_m \quad \text{(IV.10)}$$

Où V_m est le volume spécifique del'eau, égal au réciproque de sa densité ($1/\rho_m$).

IV.6. MODELISATION CINETIQUE DE LA DECOLORATION DU BM

L'étude cinétique de la décoloration du polluant BM avec le biosurfactant, a été effectuée dans le but de déterminer l'ordre de la réaction. Pour ce faire, une cinétique de décoloration du BM pseudo d'ordre un et pseudo d'ordre deux ont été testées. Les constantes de vitesse peuvent être déterminées en utilisant les équations de vitesse suivantes :

- **Cas d'une cinétique du pseudo premier ordre**

$$V = \frac{dC}{dt} = K[C_{BM}].[C_{Bios}] \quad \text{(IV.11)}$$

Où : V : vitesse de décoloration ($mg.L^{-1}.min^{-1}$) ; $[C_{BM}]$: Concentration du colorant en solution (mol/L) ; $[C_{Bios}]$: Concentration du biosurfactant en solution (mg/L) ; k : Constante de vitesse de décoloration ; t : temps de contact (min)

Comme la concentration en biosurfactant est en excès, l'intégration de l'équation (IV.11) abouti àl'équation (IV.12) suivante :

$$Ln\left[C_{BM,t}\right] = K't + Ln[C_{BM}]_0 \quad \text{(IV.12)}$$

Où $[C_{BM}]_0$: Concentration initiale du BM et K' : Constante apparente de décoloration

Tel que : $K' = K\,[C_{Bios}]$ (IV.13)

- **Cas d'une cinétique du pseudo second ordre**

$$V = \frac{dc}{dt} = K(C_{BM,eq} - C_{BM,t})^2 \quad \text{(IV .14)}$$

Où : K : constante de vitesse de réaction de second ordre par rapport au BM, $C_{BM,eq}$: concentration du BM à l'équilibre en (g/L), $C_{BM,t}$: concentration du BM au temps t en (g/L). t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$C_{BM,t} = \frac{KC_{BM,eq}^2 t}{KC_{BM,t}+1} \quad \text{(IV.15)}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{C_{BM,t}} = \frac{1}{KC_{BM,eq}^2} + \frac{t}{C_{BM,eq}} \quad \text{(IV.16)}$$

On trace $t/C_{BM,t} = f(t)$, on obtient une droite qui donne K et $C_{BM,eq}$. Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle du temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'élimination).

CHAPITRE V
RESULTATS ET DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE

La détermination de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps, nécessite l'élaboration d'une courbe d'étalonnage [$\chi = f(C)$].

Plusieurs dilutions ont été préparées à partir de la solution mère de concentration 0.01g/L pour obtenir des solutions à concentrations connues. La conductivité correspondant à chaque concentration a été mesurée par un conductimètre. La régression linéaire de ces résultats est une droite d'équation de la forme :

$$\chi = 0.0038 * C_{BM} + 704 \qquad (V.1)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau V.1

Tableau V.1 : conductivité du Bleu de méthylène

[BM] (g/L)	0	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.001	0.0012	0.0014	0.0016	0.0018	0.0038	0.004	0.0042	0.0044
Conductivité (µs/cm)	600	700	740	730	820	840	860	850	870	900	1020	1040	1060	1090

La courbe d'étalonnage obtenue est présentée ci-dessous (figure V.1)

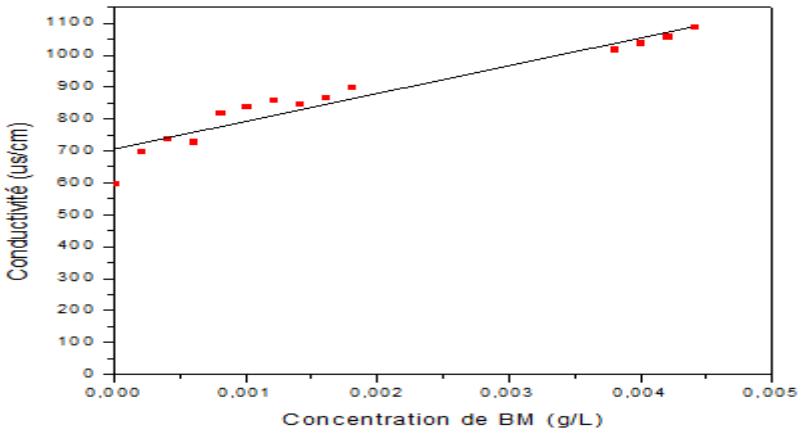


Figure V.1 : Courbe d'étalonnage du BM

V.2. CARACTERISATION DU BIOSURFACTANT PAR SPECTROPHOTOMETRIE I.R

Le biosurfactant brut obtenu a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier de type FTIR 8400 Shimadzu et ce afin d'identifier les différents groupements caractéristiques de la biomolécule.

Le spectre obtenu (Figure V.2) montre deux régions avec deux pics d'absorbance maximale caractéristique des groupements fonctionnels, la première région comporte un pic d'une forte intensité qui porte deux amplitudes à la fois, la première vers 3420 cm^{-1} (bande _OH caractéristique des acides carboxyliques), cette bande constitue une vibration d'élongation du groupe O-H des dimères d'acides carboxyliques avec une absorption large de la liaison O-H compris entre 3300 et 2500 cm^{-1}. Tandis que la deuxième région présente un pic d'une forte intensité de bande étroite qui absorbe vers 1105 cm^{-1}, De plus, la bande caractéristique des acides carboxyliques se distingue aisément de celle de l'alcool par son absorbance abaissée et élargie couvrant les bandes C-H au contraire de celle de l'alcool, qui est de 2862.46 cm^{-1} et 2926.11 cm^{-1} (bandes caractéristiques de CH de type CH_2-CH_3 des chaines hydrocarbonées). Aussi, d'autres bandes à 1647.26 cm^{-1} (caractéristiques des groupements C=O des esters), une bande vers 1454.38 cm^{-1} (Caractéristiques des groupes C-H asymétriques des CH_3). Les bandes étendues C-O absorbants vers 1105.25 jusqu'à 1384.94 cm^{-1} caractérisent la présence des liaisons entre les atomes de carbone et les groupes hydroxydes et la structure chimique de Rhamnose. Le maximum d'absorption est observé à 3466.24 cm^{-1} et 3424.60 cm^{-1}pour les groupements _OH et les bandes situées à 881.50 cm^{-1} et 698.25cm^{-1} sont caractéristiques des groupements CH_2 du cycle Rhamnose. Ainsi, les bandes obtenues par ce spectre sont conformes aux caractéristiques d'un rhamnolipide

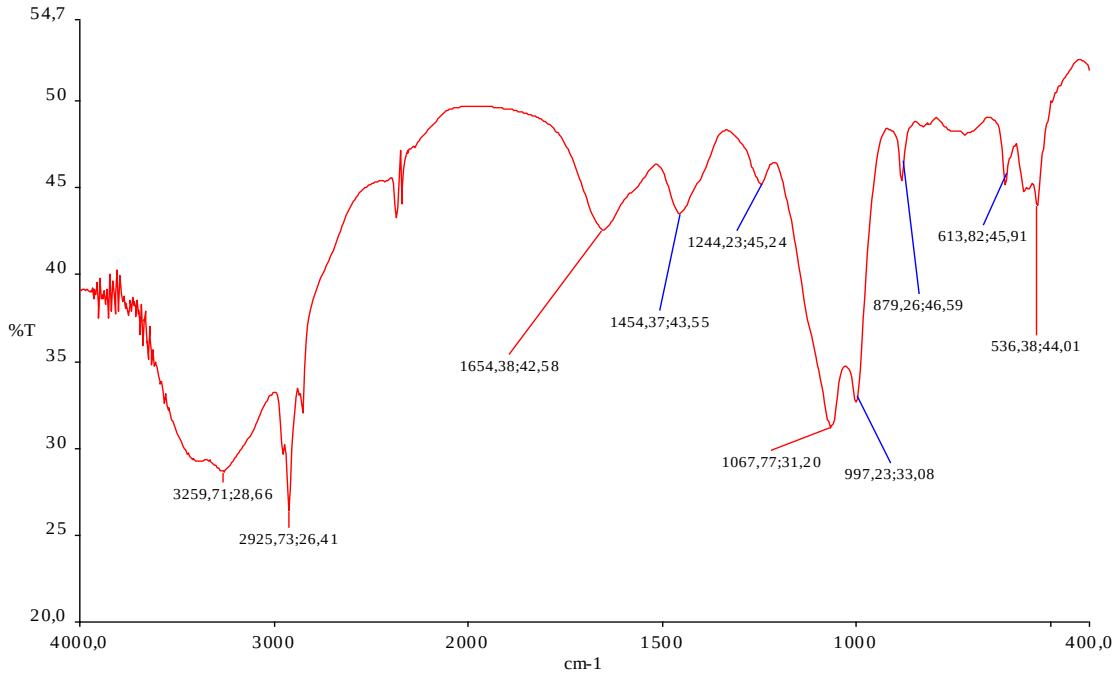


Figure V.2 : spectre Infrarouge du biosurfactant

V.2.1. Détermination de la CMC du biosurfactant

La détermination de la CMC par la mesure de la conductivité du biosurfactant à différentes températures (20, 30, 40 et 50°C) est réalisée par un dosage conductimétrique. Il s'agit d'ajouter progressivement, à un volume fixe d'eau distillée, un volume bien déterminé de biosurfactant de concentration fixe.

La figure (V.3) présente la variation de la conductivité spécifique à différentes températures en fonction de la concentration du biosurfactant. L'augmentation de la conductivité en fonction de la concentration du biosurfactant est observée. Cela peut s'expliquer par une augmentation du nombre de contre-ion libres dans la solution. Deux régions linéaires ont été observées avant et après la CMC. Avant la CMC, où la concentration en biosurfactant est faible, la quantité de tensioactif n'est pas assez suffisante pour former des micelles. Le biosurfactant se dissout dans l'eau pour donner des monomères simples. Après la CMC, la formation de micelle se poursuit et la présence de monomère augmente également faisant augmenter ainsi la conductivité mais de façon moins importante qu'en l'absence de micelle. Les résultats de la méthode conductimétrique sont reportés sur le tableau (V.2) suivant :

Tableau V.2 : La conductivité en fonction de la concentration en biosurfactant à différentes températures

Température (°C) / **[Biosurfactant] (g/L)**	20	30	40	50
0	30	45	59	74
0.00555	48	51	66	88
0.0111	63	83	103	122
0.0222	96	113	145	158
0.0444	145	157	185	208
0.0888	165	196	222	324

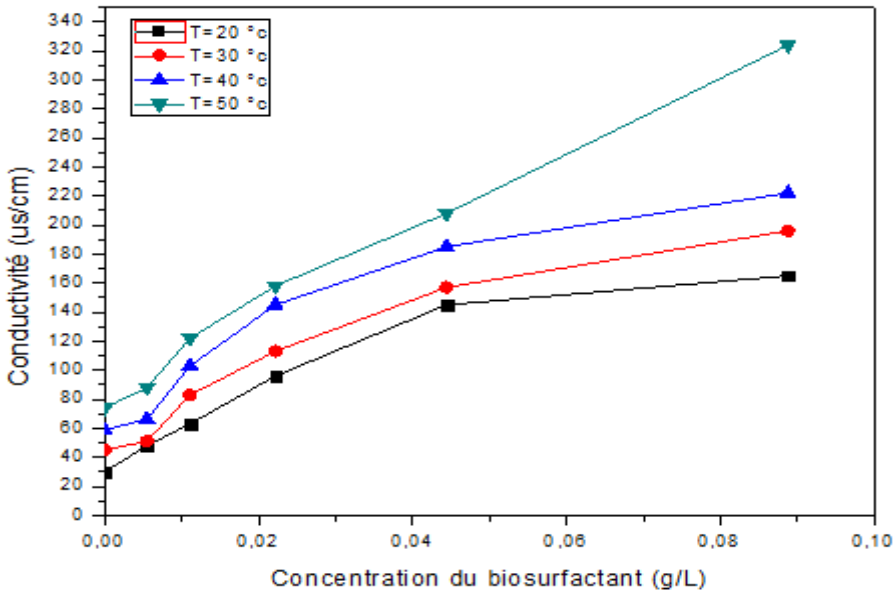


Figure V.3 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration du biosurfactant à différentes températures.

La figure V.3 montre que la température a un effet sur la molécule tensioactive lorsqu'elle est en forme de monomère car cette partie hydrophobe augmente la solubilité du monomère en solution et par conséquent favorise l'effet de la température. Cependant, après la formation de la phase micellaire, la partie hydrophobe se cache au cœur de micelle

et l'effet de la température devient significatif où la mobilité ionique devient plus importante.

V.2.2. Mesure de la température de Krafft

Le tableau V.3, présente la variation de la conductivité en fonction de la température :

Tableau V.3 : conductivité en fonction de la température

Température (°C)	5.2	6.2	7.2	8.2	9.2	10.2	11.2	12.2	13.2	14.2	15.2	16.2	17.2	18.2	19.2
Conductivité (us/cm)	300	400	401	406	474	644	645	650	668	688	698	730	748	777	920

La température de Krafft (T_K) est un paramètre fondamental et intrinsèque caractérisant la formation de la phase micellaire du surfactant. La figure (V.4) représente la variation de la conductivité spécifique en fonction de la température du biosurfactant de concentration 0. 015g.L^{-1}. La courbe (V.4) est formée de deux parties : la partie basse température ($T<T_K$) qui correspond à une solution saturée qui contient uniquement des espèces monomères, la conductivité augmente linéairement en fonction de la température. La partie à température plus élevée ($T>T_K$) caractérisée par une diminution de la pente est synonyme d'une formation des micelles. L'intersection des parties linéaires des deux régions de la courbe χ en fonction de T permet de déduire la valeur de T_K du biosurfactant égale à 10.2°C.

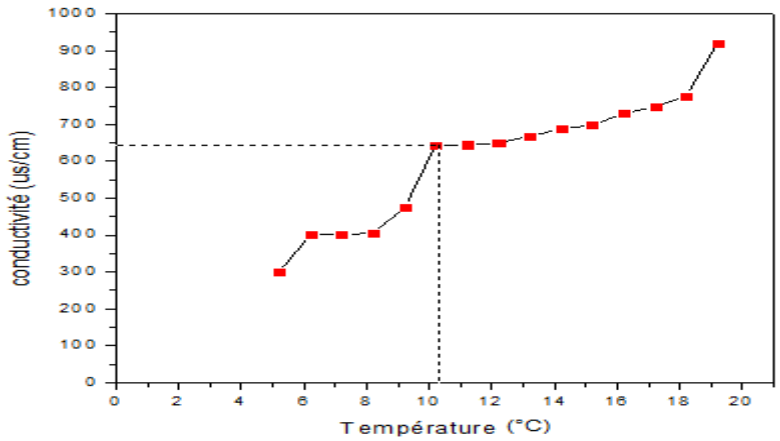


Figure V.4: Evolution de la conductivité spécifique en fonction de la température pour le biosurfactant

Les valeurs des paramètres de micellisation pour le biosurfactant obtenus sont résumées dans le tableau V.4:

Tableau V.4 : Valeurs des paramètres micellaires à différentes températures du degré d'ionisation α, de la CMC, du T_K et de l'énergie libre du biosurfactant.

T (°C)	α (%)	CMC (g/L)	ΔG (kJ/mol)	T_K (°C)
20	14.4	0,037	-14,90	10,2
30	21.5	0,032	-15,47	
40	18.5	0,018	-18,96	
50	50.03	0,011	-18,15	

Le tableau V.4 montre l'influence de chacun des paramètres, à savoir le degré d'ionisation (α) et l'énergie libre (ΔG), sur les propriétés fondamentales de la formation de la phase micellaire CMC et T_K. Nous remarquons, pour le biosurfactant étudié, que plus la température augmente, plus le degré d'ionisation micellaire α augmente. Ceci peut être expliqué par une augmentation des forces de répulsion entre les têtes polaires qui provoque une solubilisation plus importante des monomères et par conséquent une formation de la phase micellaire à une CMC plus faible. Pour la mesure de la T_K, le tableau montre que lorsque les forces répulsives diminuent, la solubilité du surfactant dans l'eau diminue et pour avoir une solubilisation complète de solide hydraté en phase liquide micellaire il faut que T_K soit plus élevée.

V.3. ETUDE PARAMETRIQUES

V.3.1. Influence de la vitesse d'agitation

L'optimisation de la vitesse d'agitation lors de l'élimination du bleu de méthylène contenu dans une solution aqueuse, consiste à déterminer expérimentalement celle qui après l'équilibre, permet l'élimination d'une grande quantité de polluant. Les vitesses d'agitation utilisées dans ce travail sont : 200,250,300,350,400 tours/min. Les valeurs des autres paramètres qui influent sur le processus d'élimination sont les mêmes que celles utilisées lors de la mesure du temps d'équilibre.

Les résultats de la mesure de la capacité d'élimination du BM par le biosurfactant à différentes vitesses d'agitations testées sont présentés dans le tableau ci-dessous, et représentés sur la figure V.5.

Tableau V.5 : Evolution de la capacité d'élimination du bleu de méthylène par le biosurfactant à différentes vitesses

	Conductivité (us/cm)				
Vitesse (trs/min) / **Temps(min)**	200	250	300	350	400
10	1003	1240	1170	1298	918
15	1306	1385	1250	1415	1110
20	1347	1400	1280	1413	1295
25	1372	1402	1354	1411	1310
30	1376	1407	1411	1411	1354
35	1377	1418	1470	1410	1476
40	1381	1422	1515	1408	1496

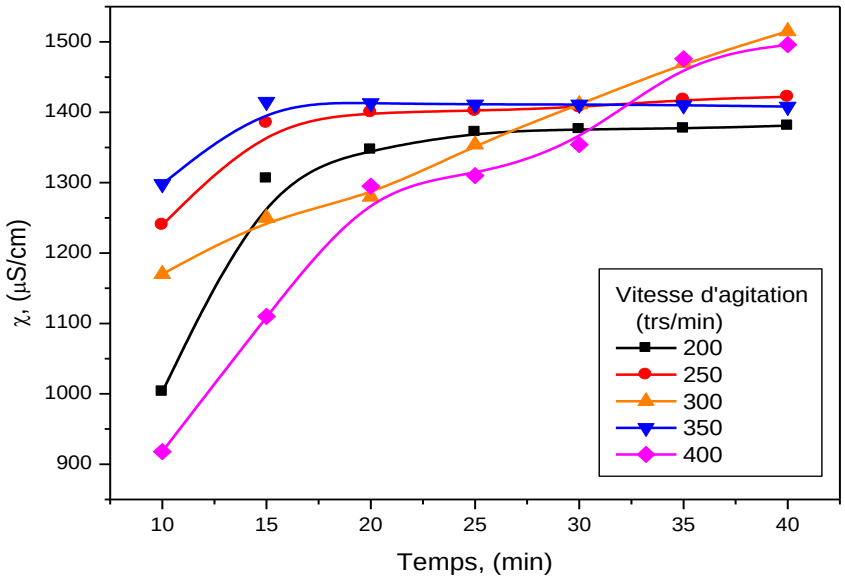


Figure V.5 : Capacité de rétention du biosurfactant en fonction du temps à différentes vitesses

Les résultats issus des essais du traitement conduit à différentes vitesses donnent les mêmes allures de la variation de la capacité d'élimination du colorant en fonction du temps et tendent approximativement vers les mêmes valeurs maximales de conductivité, ce qui permet de conclure que la vitesse d'agitation n'a pas une influence importante sur le processus d'élimination du bleu de méthylène. Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est estimé à 40 minutes pour toutes les vitesses. Une vitesse de 200 tours/min a été utilisée pour le reste des expériences.

V.3.2. Effet de la température

L'étude de l'élimination du BM au moyen du biosurfactant a été envisagée pour des températures de 20, 25, 30, 35, 40, 45 et 50 °C. Les résultats des expériences sont consignés sur le tableau ci-dessous :

Tableau V.6 : variation de la conductivité du biosurfactant en fonction de la température

Température (°C)	20	25	30	35	40	45	50
Conductivité (us/cm)	3500	4370	4400	5000	5100	5480	5700

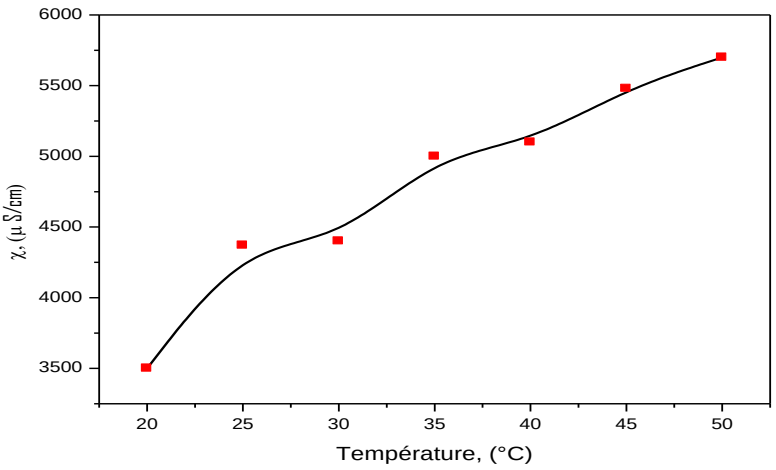


Figure V.6 : variation de la conductivité du biosurfactant en fonction de température

V.3.3. Effet des sels

Dans le but de mieux comprendre l'influence des sels sur l'élimination du BM par le biosurfactant, l'expérience a été effectuée dans les mêmes conditions citées ci- dessus en ajoutant à chaque solution une quantité précise d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de chlorure de sodium (NaCl).

L'addition d'électrolyte produit une plus grande concentration d'ions au voisinage de la surface des micelles et donc un effet d'écran qui réduit les répulsions entre les parties hydrophiles. Ces deux effets favorisent la formation de micelles, et de manière générale, la présence d'électrolyte tend à diminuer la CMC. Les Figures V.7 et V.8 montrent la variation de la conductivité avec la concentration du NaOH et du NaCl.

La diminution de la CMC est due essentiellement à la réduction de l'épaisseur de la double couche électrique qui entoure les micelles, ce qui produit une diminution des forces de répulsion entre les groupes hydrophiles voisins, et en conséquence permet l'agrégation à concentration plus basse du biosurfactant.

- **<u>Cas du NaOH</u> :** Les résultats sont présentés dans le tableau V.7

Tableau V.7: capacité d'élimination du colorant par le biosurfactant en présence du NaOH

[NaOH] (g/L)	0.01	0.04	0.06	0.08	0.1	0.4	0.6
Conductivité (us/cm)	14600	16600	19600	25900	36500	130500	183500

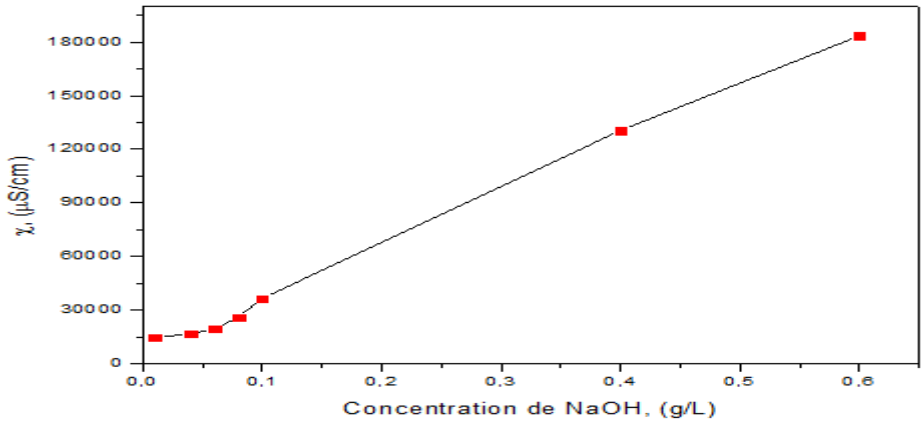


Figure V.7 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration du NaOH

- **Cas du NaCl** : Les résultats sont présentés dans le tableau V.8

Tableau V.8 : capacité de rétention du biosurfactant en présence de NaCl

[NaCl] (g/L)	0.01	0.04	0.06	0.08	0.1	0.4	0.6	1
Conductivité (us/cm)	4400	10200	14600	15000	16300	64200	98100	132000

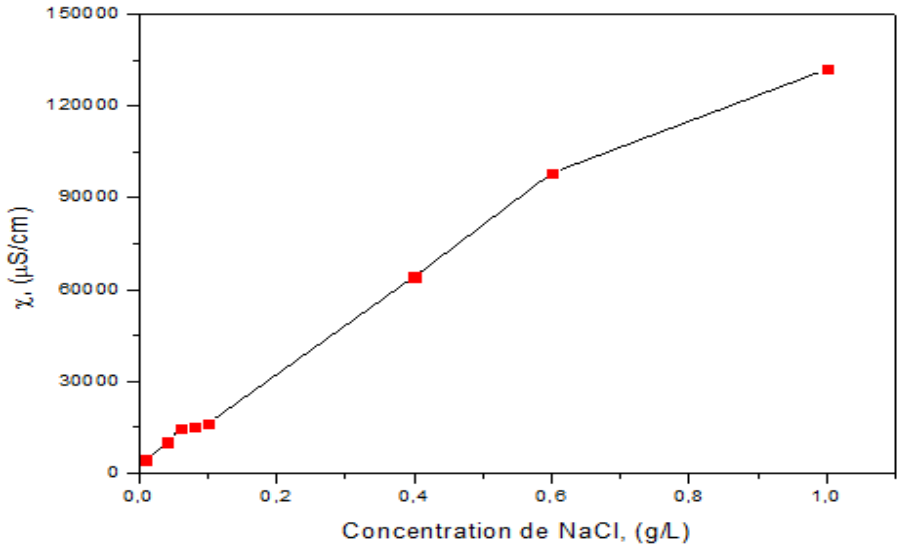


Figure V.8 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration du NaCl

V.4. SOLUBILISATION MICELLAIRE DU BLEU DE METHYLENE

Dans ce travail, nous avons utilisé comme application du biosurfactant, le pouvoir de solubilisation micellaire du bleu de méthylène. La détermination de la CMC en présence de différentes concentrations du bleu de méthylène a été réalisée par mesure de la conductivité à température de 20°C. Le but de ce travail consiste à déterminer le mécanisme du pouvoir de solubilisation micellaire en présence de biosurfactants ioniques étudiés. Les résultats sont présentés dans le tableau V.9

Tableau V.9 : conductivité à T=20°C, en fonction de la concentration du biosurfactant en absence et en présence de différentes concentrations du bleu de méthylène

[BM]=0.1 g/L							
[Biosurfactant] (g/L)	0	CMC/4	CMC/2	CMC	2 CMC	3CMC	4CMC
Conductivité (us/cm)	272	393	453	669	682	707	729
[BM]=0.2 g/L							
[Biosurfactant] (g/L)	0	CMC/4	CMC/2	CMC	2 CMC	3CMC	4CMC
Conductivité (us/cm)	331	420	530	620	717	774	832
[BM]=0.4 g/L							
[Biosurfactant] (g/L)	0	CMC/4	CMC/2	CMC	2 CMC	3CMC	4CMC
Conductivité (us/cm)	682	972	1122	1318	1336	1420	1480
[BM]=0.6 g/L							
[Biosurfactant] (g/L)	0	CMC/4	CMC/2	CMC	2 CMC	3CMC	4CMC
Conductivité (us/cm)	915	1356	1725	1775	1915	2000	2000
[BM]=0.8 g/L							
[Biosurfactant] (g/L)	0	CMC/4	CMC/2	CMC	2 CMC	3CMC	4CMC
Conductivité (us/cm)	1186	2100	2160	2140	2232	2321	2373
[BM]=1 g/L							
[Biosurfactant] (g/L)	0	CMC/4	CMC/2	CMC	2 CMC	3CMC	4CMC
Conductivité (us/cm)	1218	2660	2880	2690	2620	2580	2577
[BM]=2 g/L							
[Biosurfactant] (g/L)	0	CMC/4	CMC/2	CMC	2 CMC	3CMC	4CMC
Conductivité (us/cm)	2710	4220	4650	3940	3830	4000	4440

La figure V.9 montre une comparaison entre les courbes de variation de la conductivité en fonction de la concentration en biosurfactant, à différentes concentrations du Bleu de Méthylène allant de 0,1 g/L jusqu'à 0.8g/L.

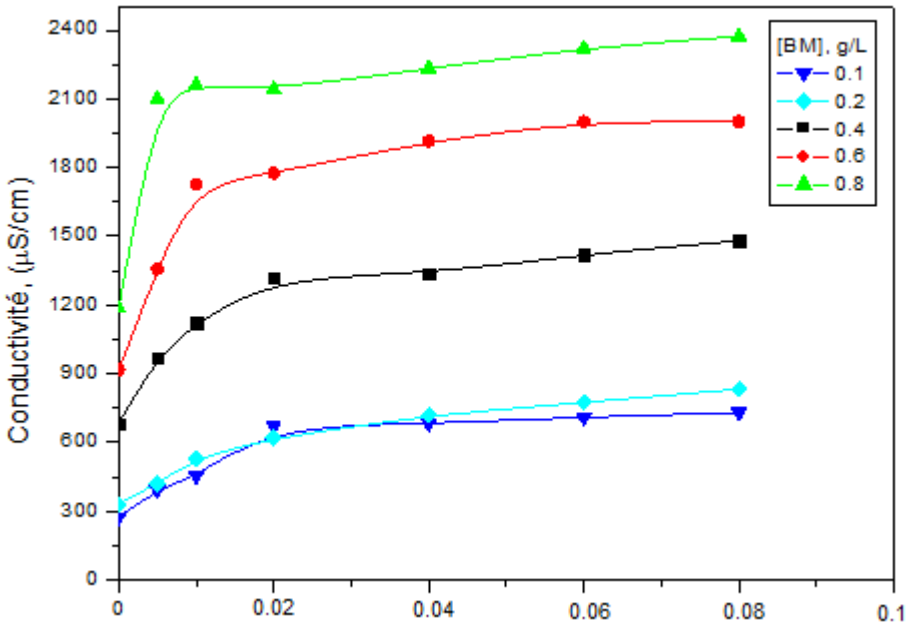


Figure V.9 Variation de la conductivité à T=20°C, en fonction de la concentration du biosurfactant à différentes concentrations du Bleu de Méthylène.

On remarque que toutes les courbes de conductivité en fonction de la concentration de biosurfactant sont formées par deux lignes droites qui se croisent en un point unique qui est la CMC.

Le tableau V.10 résume les valeurs de la CMC, le rapport de solubilisation, le degré d'ionisation α, le coefficient de partage K_m et l'énergie libre de micellation *ΔG°mic*, pour le biosurfactant à différentes concentrations du bleu de methylène.

Tableau V.10 : Valeurs de la CMC, RP, α, LnK_m et ΔG°mic du biosurfactant en fonction de la concentration du méthylène.

Concentration du BM (g/L)	**CMC (g/L)**	**Rapport de Solubilisation « RP »**	**R^2**	**α (%)**	**LnK_m**	***ΔG°mic* (kJ/mol)**
0.1	0.2	21	0.99	18	10.72	-17.12
0.2	0.16	59.31	0.99	16 .2	9.71	-15.00
0.4	0.15	66.12	0.97	13	9.60	-13.04
0.6	0.11	76	0.92	7.1	9.47	-8.09
0.8	0.083	78.8	0.99	1.9	9.43	-11.18

L'analyse des résultats du Tableau V.10 montre une diminution de la CMC et du degré d'ionisation en fonction de la concentration du bleu de méthylène. Cela peut être expliqué par la solubilisation du colorant dans le biosurfactant utilisés. De plus, nous remarquons que plus la concentration du bleu de méthylène augmente, plus l'énergie libre de micellisation *ΔG°mic* diminue en valeur absolue. Une légère augmentation de l'énergie libre est observée pour une concentration en BM égale à 0.8g/L. En d'autres termes, la présence du BM en solution aqueuse du biosurfactant facilite de plus en plus la formation de la phase micellaire et par conséquent diminue la CMC. Ce résultat confirme le rôle de Co-surfactant joué par le BM dans le processus de micellisation. Sur la figure V.10, est représentée la courbe de variation de la CMC du biosurfactant utilisé en fonction de la concentration du BM. Nous remarquons que plus la concentration du BM augmente plus la CMC diminue.

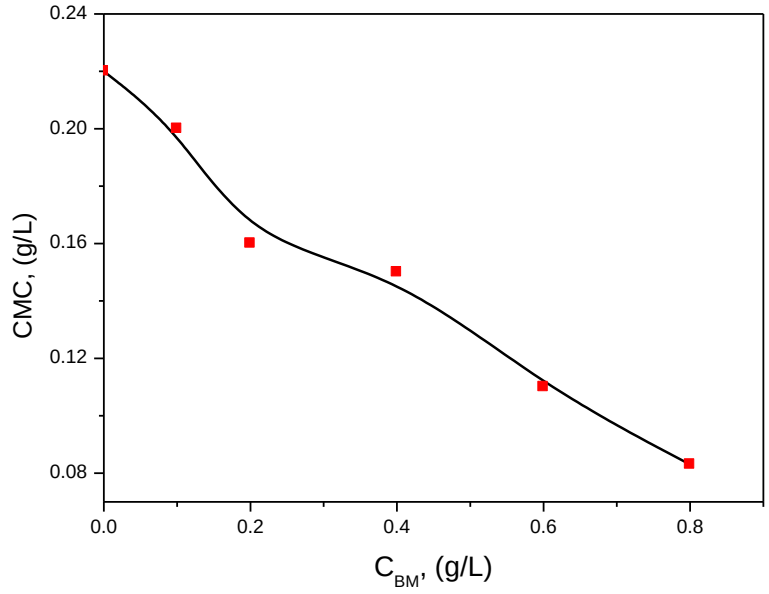


Figure V.10: Variation de la CMC en fonction de la concentration du bleu de méthylène

Pour bien expliquer la diminution de la CMC, le BM est considéré comme une molécule amphiphile formée d'une partie hydrophobe et d'une tête polaire. Elle peut donc être considérée comme un Co-surfactant capable d'interagir avec le biosurfactant aussi bien sur le plan hydrophile et hydrophobe. Cette action donne généralement, des structures favorables pour la solubilisation micellaire de solutés organiques fortement hydrophobes comme le BM.

Les Co-surfactants, augmentent l'action des surfactants en s'adsorbant à l'interface ou au cœur des micelles en même temps qu'ils diminuent la tension de surface. Le BM, fait partie de la micelle, il faut donc une quantité plus faible de biosurfactant pour créer une micelle. En d'autres termes, la formation de la phase micellaire se produit à une CMC plus faible.

De même, cette figure V.11 montre clairement, pour le biosurfactant utilisé dans notre étude, un comportement identique de variation du degré d'ionisation α en fonction de l'augmentation de la concentration du BM. Ce résultat montre que le mécanisme de solubilisation micellaire du BM en présence du biosurfactant est le fait d'une Co-micellisation où il y'a formation des micelles mixtes contenant le surfactant et la molécule amphiphile du BM.

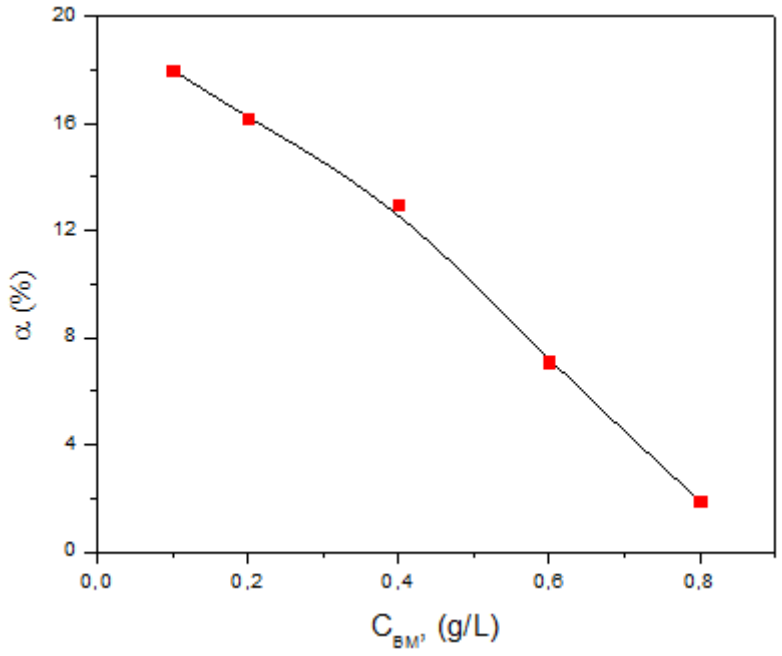


Figure V. 11 : Variation du degré d'ionisation α du biosurfactant en fonction de la concentration du bleu de méthylène

D'après la figure V.11, on constate une diminution du paramètre α lors de l'augmentation de la concentration du BM. Cette diminution de α, dans le processus de micellisation, se traduit par une augmentation des forces d'attraction hydrophobes. Ce résultat montre que dans le cas du biosurfactant, le BM se solubilise au cœur de micelle augmentant ainsi les forces d'attraction hydrophobe et par conséquent diminue la valeur du paramètre α. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus de solubilisation du BM est spontané dans le système micellaire étudié.

De plus, le processus de solubilisation du BM par le biosurfactant est de nature physique puisque les valeurs de ΔG sont inférieures à 20 KJ/mol.

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG°, enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (V.2)$$

$$Ln\left(\frac{c_e}{C_{BM,e}}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad (V.3)$$

Où : ΔH : l'enthalpie (kJ/mol), ΔS : l'entropie en (J/mol. K), T : la température en kelvin, R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol K), c_e : la quantité adsorbée (mS/cm) et $C_{BM, e}$: la concentration à l'équilibre (g/L).

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau V.11. L'enthalpie libre est négative, ce qui implique que le processus de l'élimination du colorant est exothermique. Une température ambiante peut faciliter le processus d'élimination, ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution au cours du processus.

Tableau V.11 : Paramètres thermodynamiques de solubilisation du BM.

	T (K)	**ΔG (kJ/mol)**	**ΔH (kJ/mol)**	**ΔS (kJ/mol K)**
Biosurfactant	293	-15	-38,23	0 ,79

V.5. RAPPORT MOLAIRE DE SOLUBILISATION ET LOG K_M

Le Rapport Molaire de Solubilisation est donné par la pente des droites de la Figure V.12, et permet d'estimer par la suite le coefficient de partage micelle/eau. Les valeurs de RMS dépendent des tensioactifs utilisés. En ce qui concerne le RMS du colorant bleu de méthylène (Tableau V.11), nous constatons que celui-ci augmente avec l'augmentation de la concentration du bleu de méthylène, ceci est dû à la faculté du BM de pénétrer facilement dans les micelles, d'où son RMS plus élevé.

Le coefficient de partage micelle/eau (K_m) représente le partage du colorant entre la pseudo-phase organique non polaire constituée par l'intérieur des micelles et la phase aqueuse polaire. Les K_m varient inversement avec la concentration du BM ; la valeur la plus élevée est obtenue pour une concentration de 0.1g/L. En effet, plus le coefficient de partage d'une molécule hydrophobe est élevé, et plus il aura tendance à se partager dans les micelles.

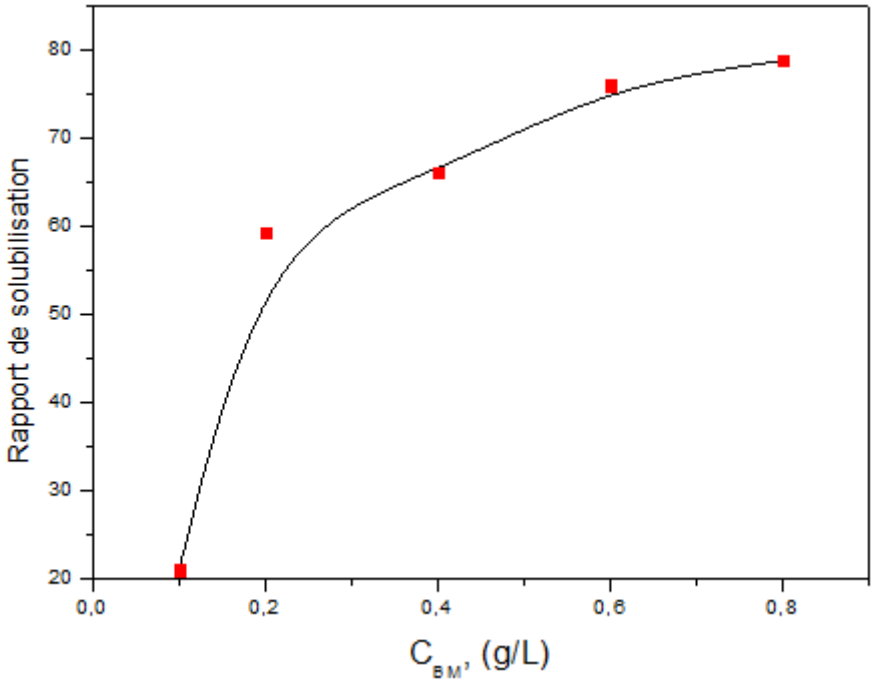


Figure V. 12 : Rapport molaire de solubilisation en fonction de la concentration du bleu de méthylène

V.6. MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales et ce pour tirer des informations essentielles pour l'utilisation du biosurfactant dans le domaine de solubilisation des colorants tel que le bleu de méthylène. Deux modèles de cinétique ont été adoptés : ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO) et celui de pseudo-second-ordre (PSO)

a. **Le modèle du pseudo premier ordre (PPO)** : on trace $Ln\,[C_{BM,t}]$ en fonction du temps on obtient une droite de K'.
b. **Le modèle du pseudo-second-ordre (PSO)** : on trace $t/C_{BM,\,t}$ en fonction du temps, on obtient une droite qui donne K et $C_{BM,\,eq}$.

Contrairement au modèle du premier ordre, le modèle du pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'élimination du colorant). Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures V.13, V.14 et V.15.

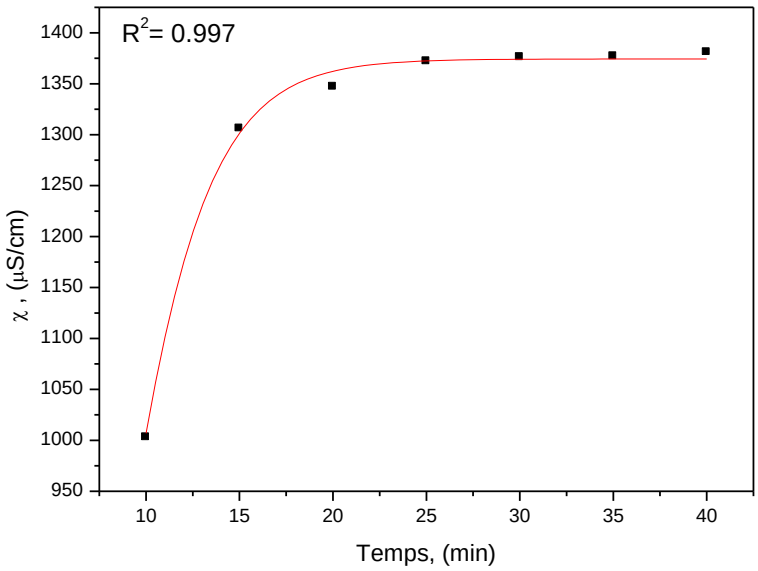


Figure V.13: représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM en fonction du temps

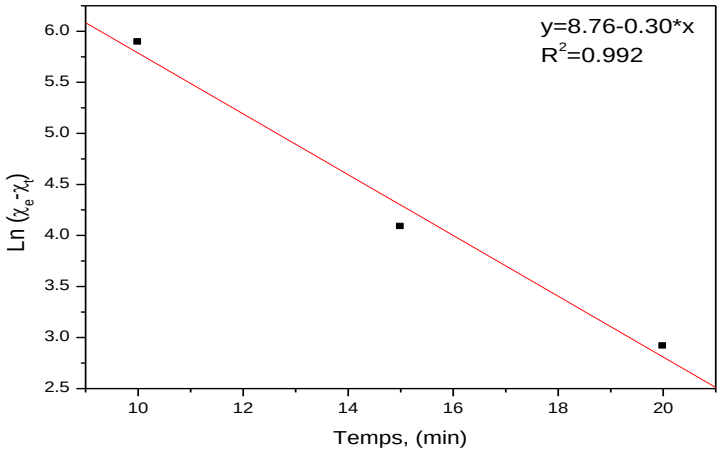


Figure V.14: représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM en fonction du temps (cas du pseudo premier ordre)

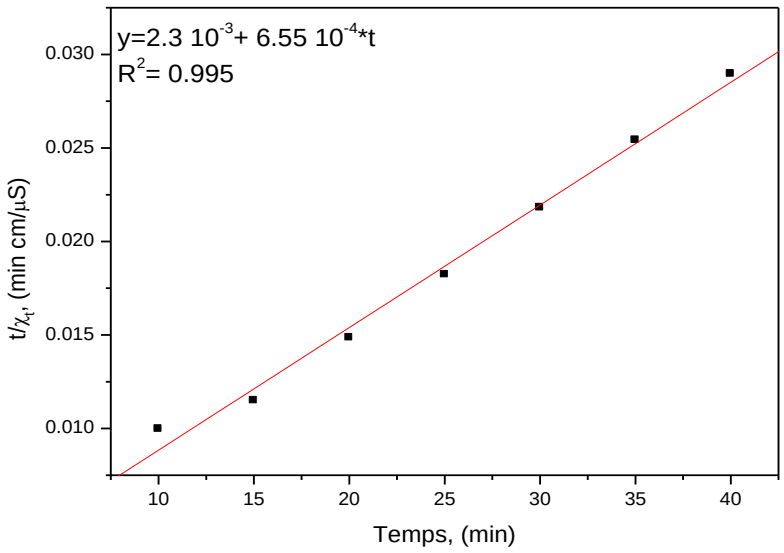


Figure V.15: représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM en fonction du temps (cas du pseudo-second-ordre)

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique de solubilisation est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus. A partir des résultats du tableau V.12, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec un facteur R^2 égal à 0.995. On peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit le mieux le processus de solubilisation du bleu de méthylène par l'utilisation du biosurfactant. Nous remarquons aussi que les quantités solubilisées calculées par ce modèle sont plus proches des quantités solubilisées expérimentalement.

Tableau V.12 : résultats des modèles de PPO et PSO de cinétique de solubilisation du BM

		Pseudo premier ordre			**Pseudo second ordre**		
χ_e (µS/cm min)	**C_e (g/L)**	**K' $(min)^{-1}$**	**χ_{cal} (µS/cm min)**	**R^2**	**K (µS/cm min) $^{-1}$**	**χ_{cal} (µS/cm min)**	**R^2**
1365.45	0.022	0.30	6374.11	0.992	0.0177	1526.71	0.995

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement et nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Les procédés utilisant les biosurfactant ont constitué une technique de choix pour l'élimination des colorants des eaux polluées. L'objectif de ce travail consiste en l'étude de possibilités d'utiliser les propriétés micellaires du biosurfactant vis –à- vis la solubilisation du bleu de méthylène.

A la lumière des résultats obtenus, des conclusions importantes peuvent être tirées :

- Le rendement d'élimination du bleu de méthylène par le biosurfactant est estimé à 89%, ce qui lui confère une bonne affinité et confirme l'efficacité du biosurfactant utilisé dans l'amélioration de la qualité des eaux en vue d'une réutilisation agricole.
- Le suivi des réactions jusqu'au temps d'équilibre, soit 15 min, a montré une cinétique rapide.
- La modélisation cinétique des résultats expérimentaux montre que la décoloration du bleu de méthylène par le biosurfactant suit le modèle du pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation de 0.995.
- Les valeurs négatives des paramètres thermodynamiques comme ΔG et ΔH ont montré que le processus d'élimination du bleu de méthylène est spontané et exothermique.
- La vitesse d'agitation n'a pas une grande influence sur la capacité du traitement du colorant. Une vitesse de 200 tours/min est recommandée.
- Le rapport molaire de solubilisation permet de conclure que la solubilisation s'effectue au cœur des micelles.
- La concentration micellaire critique (CMC) diminue en fonction de la concentration des sels ajoutés.

- Le mécanisme de solubilisation du bleu de méthylène par un biosurfactant est du type physique, puisque ces composés organiques ont une flexibilité suffisante pour adhérer à la surface des adsorbants.

Comme perspectives, nous suggérons que cette étude soit élargie pour d'autres colorants de propriétés différentes et d'effectuer des essais sur des mélanges de colorants ou de l'appliquer à des effluents réels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Dbik A., El Messaoudi N., Lacherai A, Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc) : Application à l'élimination de bleu de méthylène, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2) (2014) 2510-2514

[2] Daneshvar N., Salari D., Khataee, A.R, Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water: Investigation of the Effect of Operational Parameters, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 157, (2003), 111-116.

[3] Gupta G.S., Prasad G., Singh V.N, Removal of colour from wastewater by sorption for water reuse, J. Environ. Sci. Health A23 (1988) 205–218.

[4] Yang Y., Ladisch C., Ladisch M.R, Cellulosic adsorbents for treating textile mill effluents Enzym. Microb. Tech., 10 (1988) 632.

[5] Marchant, R., Banat, I.M, Microbial biosurfactants: Challenges and opportunities for future exploitation. Trends Biotechnol. 30: (2012), 558–565.

[6] Page, C.A, Bonner, J.S, Kanga, S.A, Mills, M.A & Auteurieth, R.L, Biosurfactant solubilization of PAHS. Environmental Engineering Science, 16(6): (1999), 465-474.

[7] Vipulanandan, C., Ren, X, Enhanced solubility and biodegradation of naphthalene with biosurfactant. Journal of Environmental Engineering, 126(7): (2000), 629-634.

[8] Banat, M., Makkar R.S., Cameotra S.S, Potential commercial applications of microbial surfactants, Appl. Microbiol. Biotechnol., 53 : (2000), 495-508.

[9] Noiret N., Benvegnu T., Plusquellec D. (2002). Surfactants from renewable resources. Actualite Chimique. 70 (11-12) : 70-75.

[10] Rinaudo, M., Les alginates et les carraghénanes, Actualité Chimique 11-12, (2002), 35-38.

[11] Ebringerovà, A.; Hromádková, Z.; Heinze, T. Hemicelluloses, Polysaccharides I: Structure, Characterisation and Use, Springer Berlin / Heidelberg, (2005), 1-67.

[12] Grohmann, K., Mitchell, D.J., Himmel, M.E., Dale, B.E., Schroeder, H.A., The role of ester groups in resistance of plant cell wall polysaccharides to enzymic hydrolysis. Appl. Biochem. Biotechnol. 20–21, (1989), 45–61.

[13] Chang, V.S., Holtzapple, M.T, Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. Appl. Biochem. Biotechnol. 84–86, (2000), 5–37.

[15] Izydorczyk, M. S.; Biliaderis, C. G. Cereal arabinoxylans advances in structure and physiochemical properties. Carbohydr. Polym. 28, (1995), 33-48.

[16] Pereira, S. R.; Portugal-Nunes, D. J.; Evtuguin, D. V.; Serafim, L. S.; Xavier, A. M. R. B. Advences in ethanol production from hardwood spent sulphite liquors Process Biochem. 48, (2013), 272-282.

[17] Sidiras, D.; Koukios, E. Biores.Simulation of acid- catalysed organosolv fractionation of wheat straw Technol. 94, (2004), 91-98.

[18] Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. J. Chem. Soc. Rev. 40, (2011), 5588-5617.

[19] Roth, S. D. Moser, K. B. ; Bomball, Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs.W. A. Eur. Patent EP 35, 589, A. E. Staley Mfg. Co., (1980).
[20] Deng, W.; Liu, M.; Zhang, Q.; Tan, X.; Wang, Y. Acid catalysed direct transformation of cellulose into methyl glicosides in methanol at moderate temperature. Chem. Commun. 46(15), (2010), 2668-2670.

[21] Deng, W.; Liu, M.; Zhang, Q.; Wang, Y. Direct transformation of cellulose into methyl and ethyl glucosides in methanol and ethanol media catalyzed by heteropolyacids. Catal. Today 164, (2011), 461-466.

[22] Villandier, N.; Corma, A. One pot catalytic conversion of cellulose into biodegradable surfactants. Chem. Commun. 46, (2010), 4408-4410.

[23] Li, C.; Zhao, Z. K. Efficient Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose in Ionic Liquid. Adv. Synth. Catal. 349, (2007), 1847-1850.

[24] Markessini, E., Roffael E., Rigal L, Panels from annual fibers bonded with Urea-Formaldehyde Resins. 31st International Particleboard Composite Material Symposium (1997).

[25] Foston, M.; Hubbell, C. A.; Davis, M.; Ragauskas, A. Variations in Cellulosic Ultrastructure of Poplar. J. Bioen. Res. 2 (2009), 193-197.

[26] Kumar, R.; Mago, G.; Balan, V.; Wyman, C. E, Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. Biores. Technol. 100, (2009), 3948-3962.

[27] Sun, R. C.; Sun, X. F, Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw. Carbohydr. Polym. 49, (2002), 415-423.

[28] Desai J.D. & Banat I.M, Microbial production of surfactants and their commercial potential. Microbiology and Molecular Biology Reviews. 61 (1): (1997),47-64.

[29] Ron, E.Z., & Rosenberg, E, Biosurfactants and oil remediation, Current Opinion in Biotechnology, 13, (2002), 249-252

[30] Healy, M.G., Devine, C.M., & Murphy R, Microbial production of biosurfactants, Resources, Conservation and Recycling, 18: (1996), 41-57.

[31] Lang, S., Wullbrandt, D, Rhamnose lipids – biosynthesis, microbial production and application potential. Appl Microbiol Biotechnol 51, (1999), 22-32.

[32] Asselineau, J, Trehalose-containing glycolipids. Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, 16, (1978), 59-99

[33] Bognolo, G, Biosurfactant as emulsifying agents for hydrocarbons, Colloids and Surfaces A: Physico-Chemical and Engineering Aspects, 152, (1999), 41-52.

[34] Parra, J.L., Guinea, J., Manresa, M.A., Robert, M., Mercadé, M.E., Comelles, F. & Bosch, M.P, Chemical characterization and physicochemical behavior of biosurfactants. Journal of the American Oil Chemists Society 66(1): (1989),141-145.

[35] Al-Araji, L., Abd Rahman R. N., Basri, Z. R, Salleh M. A, Minireview: Microbial Surfactant. (AsPac), J. Mol. Biol. Biotechnol., 15 (3): (2007), 99-105.

[36] Ulber, R.; Muffler, K.; Tippkötter, N.; Hirth, T.; Sell, D. Introduction to Renewable Resources in the Chemical Industry, 1st ed., Eds. Ulber, R.; Sell, D.; Hirth, T., (2011), Wiley VCH, pp 1-6.

[37] Shinoda K, Solvent Properties of Surfactant Solutions, Ch. 1 et 2, Marcel Dekker New York, (1967).

[38] Kandori K., Mc. Greevy R., In-situ product removal by membrane extractionJ. Colloid Interface Sci., 113, (1989), 583.

[39] Salager J.L, Contribution à l'étude du comportement de phase des systèmes : mélanges de surfactifs-eau-huile Thèse phd, Univ. Du Texas, USA, (1977).

[40] Moore J.A., « Chimie organique moderne, travaux pratiques », MASSON, (1975).

[41] Mehdjoubi K., Belmimouni M., « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités », Université de Tlemcen, (2010).

[42] Ramade F, Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, (2000).

[43] Dore M, Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition Paris (1989).

[44] Simont G, Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile (1982).

[45] Griffiths J., Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction, Society of Chemistry Industry, Oxford, (1984), 1 -30.

[46] Zollinger H., Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y, (1991).

[47] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. Chemisorption of phenols and acids on TiO2 surface. Appl. Surf. Sci. 167, (2000), 51-58.

[48] Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.M., Influence of Chemical Structure of Dyes, of pH and of Inorganic Salts on Their Photocatalytic Degradation by TiO2 Comparison of the Efficiency of Powder and Supported TiO2. J. Photochem.Photobiol. A: Chem. 158, (2003), 27-36.

[49] Capon M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).

[50] Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A., Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology. Pharmacol. Rev. 43, (1991), 109–142.

[51] Colin A. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. (1970).

[52] Nestmann E.R., Douglas G.R., Matula T.I., Grant C.E., Kowbel D.J, Kinetic study of the discoloration of rhodamine B with persulfate, Iron activation. Cancer Res.39, (1979), 4412-4417.

[53] Rosenberg N., Rousselin X., Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, 34, (1988), 111 -114.

[54] Hedyatullah M., Les colorants synthétiques. 4éme trimestre, 1ére édition, (1976).

[55] Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati., R, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement." Revue des sciences de l'eau 243, (2011), 209–238.

[56] Manahan S.E., Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.

[57] Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G, the removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review Citation formats. JSDC, 114 (1998), 38-41.

[58] Ganesh R, Fate of azo dye in sludges. Thesis: Chemistry.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.

[59] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).

[60] Santé Canada, Sous-produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).

[61] Mills C., Bull R.J., Cantor K.P, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au Canada, 19, (1998), p. 3.

[62] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).

[63] Azbar N., Yonar T., Kestioglu K, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. Chemosphere,, 55 (1), (2004), 35-43.

[64] Barclay S., Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, (2000).

[65] Kurbus T., Slokar Y.M, Le Marechal.A.M. Dyes Pigments. 54eme édition., (2002) 67-78.

[66] Sani R.K., Banerjee U.C, Biological Removal of Azo and Triphenylmethane Dyes and Toxicity.Enzyme and microbial Tech. 24, (1999), 433-437.

[67] Pagga U., Taeger K, Development of a method for adsorption of dyestuff on activated sludge. Wat. Res. 28(5): (1994), 1051-1057.

[69] Weber, E., Wolfe, N.L., Kinetic studies of reduction of aromatic azocompounds in anaerobic sediment/water systems. Environ. Toxicol Chem, 6, (1987), pp 911-920.

[71] Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J, Degradation of Textile Wastewater by Electrochemical Method. Environ. Technol. 15, (1994), 917-929.

[72] Raghavacharya C, Colour removal from industrial effluents–a comparative review of available technologies Chem. Eng. World 32, (1997), 53-54.

[73] Taylor J.S., Jacobs E.P, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 70.

[74] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination 78, (1990), 257-277.