

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03**  
**FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS**  
**DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT**

d'ordre :... ..

série :... ..

## **Mémoire**

**PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER**  
**EN GÉNIE DES PROCÉDÉS**  
**OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

# **ELIMINATION D'UN COLORANT PAR LA BIOCOAGULATION/BIOFLOCCULATION**

**Présenté par :**

**KHEIRI Chaima**

**KHECHINE Djihane**

**KHELLAF Khaoula**

**Dirigé par :**

**M<sup>me</sup> AYAT Asma**

**Maitre de conférences classe B**

**Session : juin**

**2023-2024**

# Remerciements

*Avant tout, nous devons remercier Dieu le tout puissant qui nous à donner l'envie et la force pour mener à terme ce travail.*

*Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude à Madame AYAT ASMA pour avoir dirigé ce mémoire, nous avons eu le plaisir de travailler sous votre direction. Nous vous remercie pour votre gentillesse et spontanéité avec lesquelles vous avez dirigé ce travail, ainsi que pour votre disponibilité et vos conseils que grâce à eux nous avons pu améliorer notre travail. Nous n'espérons que votre confiance que vous vous nous accordez et que ce mémoire est à la hauteur de vos espérances.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.*

*Nos grands remerciements sont adressés aux membres de jury et ayant un grand honneur de présenté notre mémoire devant eux.*

*Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



# *Dédicaces*

*Nous dédions ce modeste travail :*

*A nos chers parents,*

*Aucune dédicace ne pourra faire témoin de notre profond amour , notre immense gratitude et notre plus grand respect à votre égard , grâce à vos encouragements, vos bienveillances et votre présence à nos côtés, que nous avons réussi ce respectueux parcours.*

*A toutes notre famille, frères et sœurs, pour leurs soutien moral, leurs confiances et leurs conseils précieux, qui nos ont aidé dans les moments difficiles.*

*A tous nos amis , et à tous ceux qu'on aime et à toutes les personnes qui ont encouragé.*

*A toute la promotion de Master 2 Génie de l'Environnement.*

## Table des matières

<b>CHAPITRE 1</b>	
<b>1.1</b>	<b>Généralité sur les eaux usées .....3</b>
<b>1.2</b>	<b>Pollution des eaux .....3</b>
<b>1.3</b>	<b>Types de la pollution .....4</b>
1.3.1	Pollution accidentelle .....4
1.3.2	Pollution chronique .....4
<b>1.4</b>	<b>Principaux polluants de l'eau .....4</b>
1.4.1	polluants physiques .....4
1.4.2	polluants biologiques.....4
1.4.3	Polluants chimiques.....4
<b>1.5</b>	<b>Colorants .....5</b>
1.5.1	Classification des colorants .....5
1.5.2	Classificatin des clorants selon leurs utilisation .....8
1.5.3	Toxicité des colorants .....9
<b>1.6</b>	<b>Coagulation -floculation .....9</b>
1.6.1	Coagulation .....10
1.6.2	Types des Coagulants .....14
1.6.3	Avantages des coagulants naturels .....18
1.6.4	Inconvénients des coagulants chimiques .....18
<b>1.7</b>	<b>Floculation .....19</b>
1.7.1	Types de floculation .....19
<b>CHAPITRE 2</b>	
<b>2.1</b>	<b>Procédure expérimentale « le protocole de la biocoagulation/ biofloculation ».....21</b>
<b>2.2</b>	<b>Préparation du biomatériau .....22</b>
<b>2.3</b>	<b>Préparation des rejets synthétiques assimilés à un rejet réel .....23</b>
2.3.1	Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo .....23
2.3.2	Courbes d'étalonnage pour le Rouge Congo .....24
2.3.3	Caractéristiques physico-chimiques du méthyl orange (MO) .....28
2.3.4	Courbes d'étalonnage pour le Méthyl Orange .....28
<b>2.4</b>	<b>Spectroscopie UV visible.....32</b>
<b>2.5</b>	<b>Appareillages et le matériel utilisés : .....32</b>
<b>2.6</b>	<b>Produits chimiques.....33</b>
<b>2.7</b>	<b>Paramètres suivis .....34</b>

2.7.1	Potentiel d'hydrogène (pH)	34
2.7.2	Mesure de la Conductivité	34
2.7.3	Mesure de Turbidité	34
2.7.4	Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)	35
<b>2.8</b>	<b>Caractérisation physico-chimique du biomatériau</b>	<b>35</b>
2.8.1	Identification des Fonctions de surface par la méthode de Boehm	35
2.8.2	Détermination du $pH_{pzc}$	36
2.8.3	Indice d'iode	36
2.8.4	Indice de phénol	36
2.8.5	Indice de bleu méthylène	37
2.8.6	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	37
<b>2.9</b>	<b>La méthodologie des surfaces de réponse</b>	<b>38</b>
2.9.1	Les plans composites à faces centrées (CFC)	38
2.9.2	Terminologie	39
2.9.3	Modèle mathématique	40
2.9.4	L'analyse du phénomène de la biocoagulation/biofloculation	40

### CHAPITRE 3

<b>3.1</b>	<b>Identification et dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm</b>	<b>42</b>
<b>3.2</b>	<b>Détermination du pH du point de zéro charge</b>	<b>43</b>
<b>3.3</b>	<b>Indice iodique</b>	<b>45</b>
<b>3.4</b>	<b>Indice de bleu de méthylène</b>	<b>45</b>
<b>3.5</b>	<b>Indice de phénol</b>	<b>47</b>
<b>3.6</b>	<b>Analyse structurale par spectroscopie infrarouge de la poudre de la caroube</b>	<b>48</b>

### CHAPITRE 4

<b>4.1</b>	<b>Etude préliminaire du pouvoir épuratoire du rouge Congo par coagulation/floculation</b>	<b>51</b>
4.1.1	Effet de la dose de la poudre de la caroube et $(Al_2(SO_4)_3)$	51
4.1.2	Effet du pH	53
<b>4.2</b>	<b>Application d'un plan CFC pour le traitement du Rouge Congo par le sulfate d'aluminium</b>	<b>54</b>
4.2.1	Domaine d'étude de l'élimination du Rouge Congo par le sulfate d'aluminium	54
4.2.2	Conception de plan CFC de l'élimination du rouge Congo par le sulfate d'aluminium	54
4.2.3	Analyse du procédé de l'élimination du rouge Congo par le sulfate d'aluminium	55
4.2.4	Le modèle polynomial de l'élimination du rouge Congo RC (%)	55
4.2.5	Effets des facteurs principaux et de l'interaction de la réduction du rouge Congo par le sulfate d'aluminium	56
4.2.6	Analyse de la variance « ANOVA » de l'élimination du Rouge Congo par le sulfate d'aluminium	56

4.2.7	Optimisation du procédé de la réduction du RC par le sulfate d'aluminium .....	58
4.2.8	Test de confirmation des conditions optimales du traitement du RC.....	59
4.2.9	Analyse du procédé et mécanisme de la biocoagulation/ biofloculation du MO.....	59
<b>4.3</b>	<b>Application d'un plan CFC pour le traitement du Rouge Congo par biocoagulation/biofloculation .....</b>	<b>64</b>
4.3.1	Domaine d'étude du traitement du Rouge Congo par la caroube .....	64
4.3.2	Conception de plan CFC de l'élimination du Rouge Congo par la poudre de la caroube .....	65
4.3.3	Analyse du procédé de l'élimination du rouge Congo par la poudre de la caroube ..	65
4.3.4	Modèle polynomial de l'élimination du rouge Congo RC (%) et la DCO (%) .....	65
4.3.5	Effets des facteurs principaux et des interactions de la réduction du rouge Congo et la DCO par la poudre de la caroube.....	66
4.3.6	Analyse de la variance « ANOVA » du traitement du Rouge Congo par la poudre de la caroube .....	67
4.3.7	Test de student.....	68
4.3.8	Optimisation du procédé de traitement du Rouge Congo et la DCO par la poudre de la caroube .....	69
4.3.9	Test de confirmation des conditions optimales du traitement du rejet du RC .....	69
4.3.10	Analyse du procédé de la biocoagulation/ biofloculation du RC .....	70
<b>4.4</b>	<b>Etude préliminaire du pouvoir épuratoire du méthyle orange par coagulation/floculation .....</b>	<b>72</b>
<b>4.5</b>	<b>Application d'un Plan d'expérience CFC pour le traitement du Méthyle Orange par la poudre de la caroube.....</b>	<b>73</b>
4.5.1	Domaine d'étude du traitement du Méthyle Orange par la poudre de la caroube .....	73
4.5.2	Conception de plan CFC de l'élimination du Méthyle Orange par la poudre de la caroube .....	74
4.5.3	Modèle polynomial de l'élimination du méthyle orange MO % par la poudre de la caroube .....	74
4.5.4	Effets des facteurs principaux et interactions de la réduction du méthyle Orange par la poudre de la caroube .....	75
4.5.5	Analyse de la variance « ANOVA » de la réduction du Méthyle Orange par la poudre de la caroube.....	75
4.5.6	Test de Student .....	76
4.5.7	Optimisation du procédé de traitement du Méthyle Orange par la poudre de la caroube .....	76
4.5.8	Test de confirmation des conditions optimales du traitement du MO.....	77
4.5.9	Analyse du procédé et mécanisme de la biocoagulation/ biofloculation du MO.....	77
4.5.10	Mécanisme de la biocoagulation/biofloculation par la poudre de la caroube .....	78

## Liste des figures

<b>Figure</b>		<b>Page</b>
Figure 1.1	exemple d'un colorant azoïque.....	6
Figure 1.2	exemple d'un colorant anthraquinonique.....	6
Figure 1.3	exemple d'un colorant indigoïde.....	7
Figure 1.4	exemple d'un colorant xanthène.....	7
Figure 1.5	exemple d'un colorant triphénylméthane.....	8
Figure 1.6	exemple d'un colorant Phtalocyanine.....	8
Figure 1.7	Processus de coagulation floculation.....	10
Figure 1.8	La charge électrique des colloïdes.....	10
Figure 1.9	Structure des colloïdes théorie de la double couche.....	11
Figure 1.10	Potentiel Zéta.....	11
Figure 1.11	Représentation schématique de la compression de la couche.....	12
Figure 1.12	Représentation schématique de neutralisation des charges.....	12
Figure 1.13	Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation..	14
Figure 1.14	Adsorption et pontage à l'aide de polymères.....	14
Figure 1.15	Poudres de graines de Moringa.....	16
Figure 1.16	Photo de feuille D'Aloe Vera.....	17
Figure 1.17	Vue d'un champ de cactus.....	17
Figure 2.1	Le jar test.....	21
Figure 2.2	Préparation de la poudre de la caroube.....	23
Figure 2.3	(a) Spectre d'absorption UV du rouge Congo à pH =2 .....	25
	(b) Courbe d'étalonnage du rouge Congo à PH = 2	
Figure 2.4	(a) Spectre d'absorption UV du rouge Congo à pH =7 .....	26
	(b) Courbe d'étalonnage du rouge Congo à pH =7	
Figure 2.5	(a) Spectre d'absorption UV du rouge Congo à pH=12 .....	27
	(b) Courbe d'étalonnage du rouge Congo à pH =12	
Figure 2.6	a) Spectre d'absorption UV-visible du MO à pH = 2 .....	29
	(b) Courbe d'étalonnage du MO à pH = 2	
Figure 2.7	(a) Spectre d'absorption UV-visible du MO à pH =4 .....	30
	(b) Courbe d'étalonnage du MO à pH =4.	
Figure 2.8	(a) Spectre d'absorption UV-visible du MO à pH =6 .....	31
	(b) Courbe d'étalonnage du MO à pH =6	

Figure 2.9	Spectroscopie UV-Visible de de type 1601 et de marque SHIMADZU.	32
Figure 2.10	Détermination des fonctions de surface de la poudre de la caroube.....	36
Figure 2.11	Détermination de l'indice d'iode de la poudre de la caroube.....	37
Figure 2.12	Spectromètre infrarouge de marque JASCO et de modèle FT/IR-4600	37
Figure 2.13	Plan composite à faces centrées.....	38
Figure 2.14	Plans d'expériences .....	39
Figure 3.1	Dosage des fonctions superficielles de la caroube.....	43
Figure 3.2	Détermination du pH du point de charge zéro de la poudre de caroube	44
Figure 3.3	Rendement de l'élimination du bleu de méthylène par la poudre de la caroube.....	46
Figure 3.4	Capacité d'adsorption du bleu de méthylène par la poudre de la caroube.....	47
Figure 3.5	Quantité de phénols libérés par la poudre de la caroube.....	48
Figure 3.6	Spectre infrarouge à transformée de Fourier de la poudre de la caroube.....	49
Figure 3.7	Structure des galactomanannes de la gomme de caroube et de la gomme tara.....	50
Figure 4.1	(a) Effet de la dose de $(Al_2(SO_4)_3)$ et (b) la poudre de la caroube .....	52
Figure 4.2	Effet du Ph.....	53
Figure 4.3	(a) Diagramme des effets principaux et (b) des effets de l'interaction de la réduction du RC par le $Al_2(SO_4)_3$ .....	56
Figure 4.4	Optimisation mono-objective du procédé de traitement du RC.....	58
Figure 4.5	(a) Surface de réponse et (b) contour de l'élimination de RC (%) en fonction du pH ; $[Al_2(SO_4)_3]$ mg/L.....	60
Figure 4.6	(a) Surface de réponse et (b) contour de l'élimination de RC (%) en fonction du [polymère] ; $[Al_2(SO_4)_3]$ mg/L.....	61
Figure 4.7	(a) Surface de réponse et (b) contour de l'élimination de RC (%) en fonction du [polymère]mg/L ; pH.....	62
Figure 4.8	Répartition des espèces d'hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH	63
Figure 4.9	Présentation du système d'étude pour le RC.....	64
Figure 4.10	(a) Diagramme des effets principaux et (b) effets des interactions du RC (%) par la poudre de la caroube.....	66
Figure 4.11	(a) Diagramme des effets principaux et (b)effets des interactions de la	

	DCO (%) par la poudre de la caroube.....	66
Figure 4.12	Optimisation mono-objective du procédé de traitement du RC.....	69
Figure 4.13	(a) surface de réponse et (b) Contour de l'élimination de RC.....	70
Figure 4.14	(a) surface de réponse et (b) Contour de l'élimination de DCO.....	71
Figure 4.15	Présentation du système d'étude pour le MO.....	73
Figure 4.16	(a) Diagramme des effets principaux et (b) effets des interactions du MO (%) pour la poudre de la caroube.....	75
Figure 4.17	Optimisation mono-objective du procédé de traitement du MO.....	76
Figure 4.18	(a) Surface de réponse MO et (b) contour de l'élimination de MO.....	77
Figure 4.19	Illustration du mécanisme de floculation avec l'acide polygalacturonique et ses différentes interactions avec les colorants cationique et anionique.....	79

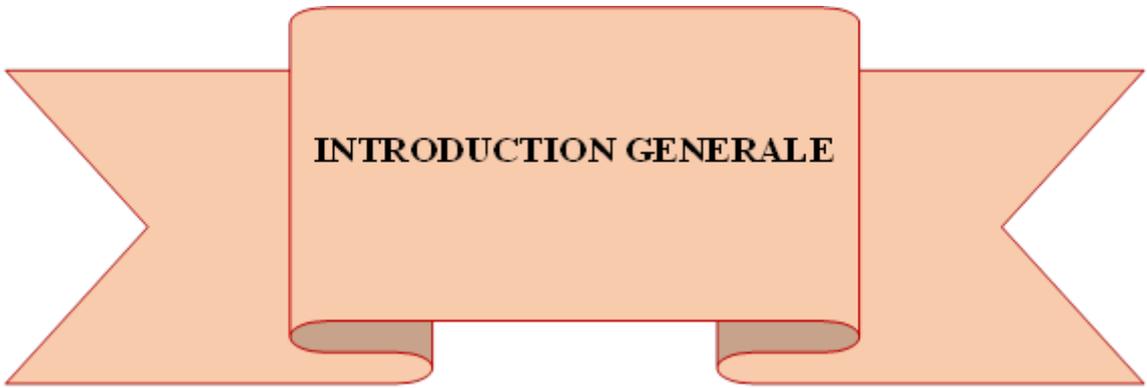
## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>		<b>Page</b>
Tableau 1.1	Classification des termes concernant la pollution.....	3
Tableau 1.2	Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	5
Tableau 2.1	Caractéristiques physico-chimiques du rouge Congo (RC).....	24
Tableau 2.2	Caractéristiques physico chimiques du méthyle orange (MO).....	28
Tableau 2.3	L'Appareillage utilisé.....	32
Tableau.2.4	Les différents réactifs et produits utilisés avec leurs formules chimiques.....	34
Tableau 3.1	Détermination des fonctions de surface.....	43
Tableau 3.2	Détermination du $pH_{pzc}$ .....	44
Tableau 3.3	Capacité d'adsorption de bleu de méthylène.....	46
Tableau 3.4	Concentration du phénol résiduaire.....	47
Tableau 3.5	Élucidation structurelle IRTF de la poudre de la caroube.....	49
Tableau 4.1	Domaine d'étude pour le sulfate d'aluminium de RC.....	54
Tableau 4.2	Matrice expérimentale de l'élimination du RC par le sulfate d'aluminium.....	55
Tableau 4.3	ANOVA du modèle quadratique du traitement du RC par le $Al_2(SO_4)_3$ .....	57
Tableau 4.4	Test de Student pour le traitement du RC.....	57
Tableau 4.5	Test de confirmation du traitement du rejet du RC par sulfate d'aluminium.....	59
Tableau 4.6	Domaine d'étude pour la poudre de la caroube de RC.....	65
Tableau 4.7	Matrice expérimentale de l'élimination du RC et DCO par la poudre de la caroube.....	65
Tableau 4.8	ANOVA des modèles quadratiques du traitement du RC.....	67
Tableau 4.9	ANOVA des modèles quadratiques du traitement du DCO .....	67
Tableau 4.10	Test de student pour le traitement du RC.....	68
Tableau 4.11	Test de student pour le traitement du DCO.....	68
Tableau 4.12	Test de confirmation du traitement du RC par la Caroube.....	69
Tableau 4.13	Les conditions de solution synthétique de méthyle orange.....	72

Tableau 4.14	L'effet de la dose des coagulants sur le procédé coagulation- Floculation.....	72
Tableau 4.15	Domaine d'étude pour la poudre de la caroube de MO.....	73
Tableau 4.16	Matrice expérimentale de l'élimination du MO par la poudre de la caroube.....	74
Tableau 4.17	ANOVA des modèles quadratiques du traitement du MO.....	75
Tableau 4.18	Test de student pour le traitement du MO.....	76
Tableau 4.19	Test de confirmation du traitement du rejet du MO par la Caroube	77

## Liste des abréviations

Car	: la poudre de la caroube
DCO	: La Demande Chimique en Oxygène
MES	: Matière En Suspension
pH	: Potentiel de Hydrogéné
MSR	: La méthodologie des surfaces de réponse
CFC	: Plan Composite à faces Centrées
PEX	: Plan d'expérience
DDL	: Degré De Liberté
$\alpha$	: risque
t	: valeur de student
P	: nombre des effets
F	: valeur de Fisher
R <sup>2</sup>	: coefficient de détermination-coefficient de corrélation
R (%)	: Rendement
tr/min	: Tour par minute
g/mol	: Gramme par mole
mg /L	: Milligramme par litre
NUT	: Unité Néphélogométrique de Turbidité
°C	: Degré Celsius
$\mu\text{S}/\text{c}$	: Microsiemens par centimètre
T	: Température
[RC]	: La concentration en rouge Congo
[MO]	: la concentration en méthyle d'orange
I <sub>BM</sub>	: Indice du bleu méthylène
I <sub>Iode</sub>	: Indice d'iode
I <sub>Phénol</sub>	: Indice du phénol
pH <sub>pzc</sub>	: le pH charge Zéro
IRTF	: La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier
UV-visible	: Ultraviolet visible



**INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction général

La ressource en eau est une véritable richesse, à la fois précieuse, fragile et limitée, qui doit faire l'objet d'une gestion cohérente et rationnelle. Indispensable à la vie et à toute activité économique, l'eau est utilisée pour des usages domestiques, industriels ou agricoles qui requièrent tous en abondance une eau de qualité. En effet la majorité des activités industrielles utilisent de grandes quantités d'eau et déversent dans l'écosystème des quantités importantes d'eaux usées [1].

L'eau est dite polluée lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport en quantité très importante des substances plus ou moins toxiques d'origine naturelle ou issues d'activités humaines. L'un des importants polluants, ce sont les colorants une fois qu'ils sont dissouts dans l'eau, ils seront parfois ardu à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rendent plus stables et difficilement biodégradables, donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisance pour notre environnement [2].

En principe, ces eaux sont collectées pour être traitées, Afin de leur rejet dans les cours d'eau ou dans l'environnement ne dégrade pas ces milieux naturels, et ne cause pas de graves dommages (destruction partielle ou totale de la faune et de la flore)[3].

Dans notre travail, nous nous focalisons sur le procédé de la biocoagulation/biofloculation, qui fait appel à plusieurs agents de coagulation-floculation d'origine naturel, dans le but de la protection de l'environnement et de la santé humaine de tous produits chimiques nocifs tels que  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  qui représentent une source de maladies comme l'Alzheimer, génèrent des boues toxique et non biodégradables, couteux, nécessitent un traitement supplémentaire, leurs mise en œuvre délicate sensible au paramètre physicochimique (pH, alcalinité). La substitution des coagulants conventionnels par des biomatériaux qui sont efficaces et représentent une vraie stratégie du développent durable et respecte les principes de la chimie verte, moins onéreux et produisent des boues résiduelles moins volumineuses et moins nocives. Ce procédé innovant est donc une alternative prometteuse pour le traitement des eaux usées contenant des colorants.

Ce mémoire est devisé en quatre chapitres

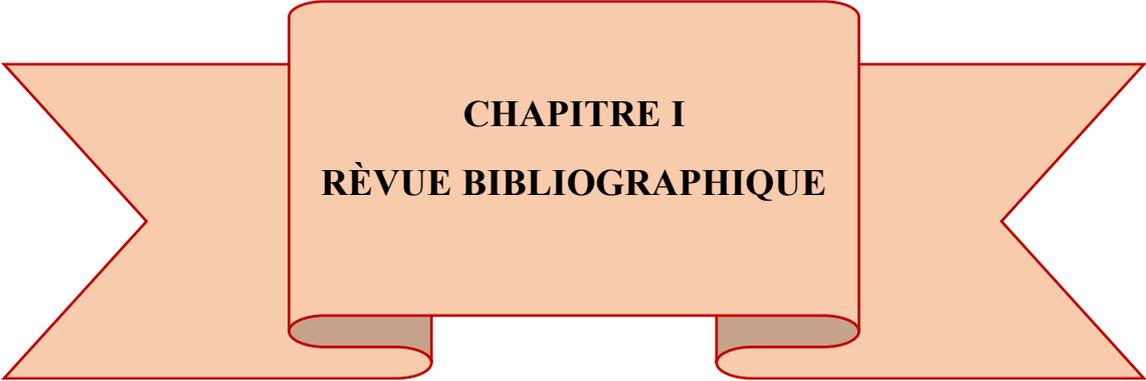
- Chapitre I : représente une revue bibliographique qui porte sur la pollution des eaux usées, les colorants et leurs procédés de traitements.
- Chapitre II : est consacré à la description des matériels et des méthodes utilisées pour les expériences réalisées en laboratoire et les techniques de caractérisation du biomatériau

notamment la spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier IRTF, le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la méthode de bohème ; les indices d'iode ; bleu de méthylène et de phénols.

➤ Chapitre III : décrit les différentes caractéristiques physico-chimiques et la structure de la poudre de la caroube qui lui permet le pouvoir épuratoire en tant que biocoagulant.

➤ Chapitre IV : représente les analyses et interprétations des résultats obtenus lors de la réalisation des essais sur le jar test et l'optimisation du procédé par la méthodologie des surfaces de réponse, ce chapitre est réparti en trois parties distinctes ; la première est consacrée à l'étude de l'élimination du rouge Congo par le sulfate d'aluminium ; la deuxième est dédiée pour la réduction du rouge Congo et la demande chimique en oxygène par la poudre de la caroube. La troisième montre les résultats de l'étude de l'atténuation du méthyle orange par la poudre de la caroube et notamment le mécanisme de la biocoagulation/biofloculation.

➤ Enfin, une conclusion générale qui discute la validité et la fiabilité d'un tel nouveau procédé et montre ses contributions et propose quelques perspectives de recherche sur le sujet.



**CHAPITRE I**  
**RÈVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons définir les différentes eaux usées, et la pollution des eaux notamment les colorants. Ainsi une revue sur la technique de traitement en particulier le procédé de coagulation-floculation

### 1.1 Généralité sur les eaux usées

Les eaux usées sont des liquides de composition hétérogène, chargées en matières minérales ou organiques, pouvant être en suspension ou en solution, et dont certains peuvent avoir un caractère toxique. L'eau usée est l'eau qui a été utilisée et qui doit être traitée avant d'être réintroduite vers d'autres sources d'eaux pour qu'elles ne causent pas la pollution de ces autres sources. Les eaux usées proviennent de plusieurs sources. Tout ce que vous évacuez en tirant la chasse d'eau et lorsque vous utilisez vos éviers sont considérés comme une eau usée. Les eaux usées, qui sont un mélange de plusieurs types d'eaux et pour éviter la pollution, sont acheminées par un réseau d'assainissement vers une station d'épuration pour y être traitées et si possible réutilisées[4].

### 1.2 Pollution des eaux

La pollution désigne la dégradation d'un biotope par l'introduction, généralement humaine, de substances chimiques ou organiques, gènes ou de radiations (radioactivité, lumière artificielle), altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème. Par extension, le mot désigne aussi parfois les conséquences de phénomènes géologiques [5].

**Tableau 1.1:** Classification des termes concernant la pollution [5]

Classification selon le type polluant	Classification selon l'origine de pollution	La pollution par type de milieu
Pollution physique	Pollution domestique	La pollution de l'air
Pollution chimique	Pollution urbaine	La pollution de l'eau
Pollution biologique	Pollution agricole	La pollution de sol
	Pollution industrielle	

Il existe de très nombreuses définitions de la pollution de l'eau. « Correspond à une modification de ses propriétés naturelles (physique, chimique, biologique et microbiologique), suite entre autres au rejet de substances solubles ou insolubles pouvant entraîner des perturbations sur l'environnement et la santé humaine ». Ces perturbations peuvent déséquilibrer le milieu et modifier profondément les communautés animales et végétales. Elles peuvent aussi rendre l'eau impropre à une quelconque utilisation [6].

### **1.3 Types de la pollution**

On distingue deux types de la pollution

#### **1.3.1 Pollution accidentelle**

C'est une pollution ponctuelle, souvent de grande envergure, comme une marée noire.

#### **1.3.2 Pollution chronique**

correspond quant à elle au rejet de matières permanentes de faibles doses de polluants dans un écosystème (émissions urbaines, activités agricoles, rejets industriels)[6].

### **1.4 Principaux polluants de l'eau**

Un polluant peut être soit insoluble dans un rejet (on a alors des matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension donnant des mélanges hétérogènes), soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue) [6].

#### **1.4.1 polluants physiques**

IL s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variées dans l'eau ; qui lui confèrent un caractère trouble tels que dioxyde de soufre, oxydes d azote, particules (PM<sub>10</sub> et PM<sub>2,5</sub>), plomb, monoxyde de carbone, ozone.

#### **1.4.2 polluants biologiques**

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète : les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable.

#### **1.4.3 Polluants chimiques**

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances toxiques tels que les sels minéraux, les acides et les alcalins, les matières en suspension, les matières organiques, les matières inhibiteurs, les déchets solides divers, les détergents synthétique et les colorants [2].

## 1.5 Colorants

Un colorant est une matière qui dispose de deux propriétés particulières : la couleur et la facilité à être fixé sur un support tel qu'un textile. C'est un composé chimique, coloré, naturel, organique ou synthétique, il est soluble dans l'eau ou dans les solvants. Les colorants ont un succès suite à leur gamme de couleurs et à la bonne teneur en application [7].

Les colorants ont véritablement un pouvoir pour donner une certaine couleur à un produit. Le groupe d'atomes responsable de la coloration du composé s'appelle le chromophore, Il doit être associé à un auxochrome afin de fixer les "molécules colorées" sur le produit. Le tableau suivant représenté les deux groupements des colorants.

**Tableau 1.2:** Principaux groupements chromophores et auxochromes [8]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Nitroso(-NO ou -N-OH)
Carbonyl (=C=O)	Hydroxyl (-HO)
Vinyl (-C=C-)	Diméthylamino(-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupe donneur d 'electron

### 1.5.1 Classification des colorants

Les colorants sont classifiés par rapport aux structures chimiques des colorants et des méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...).

#### ➤ colorants azoïques

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

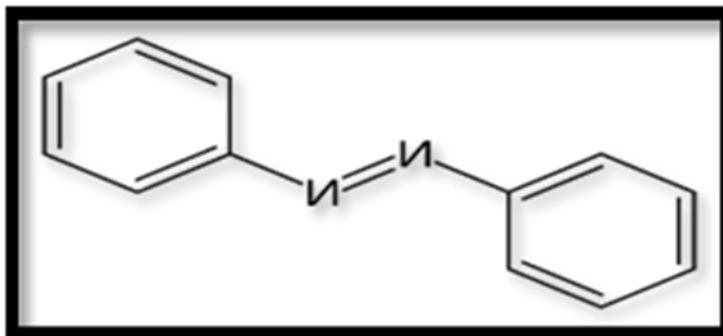


Figure 1.1: exemple d'un colorant azoïque[8].

➤ **colorants anthraquinoniques**

D'un point de vue commercial, ces colorants sont 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 amines.

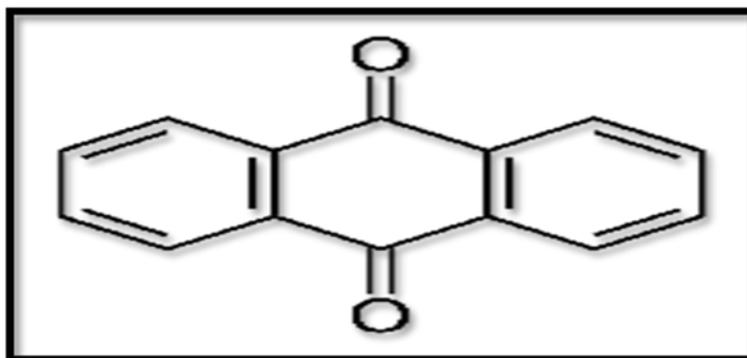


Figure 1.2 : exemple d'un colorant anthraquinonique[8].

➤ **colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent . Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

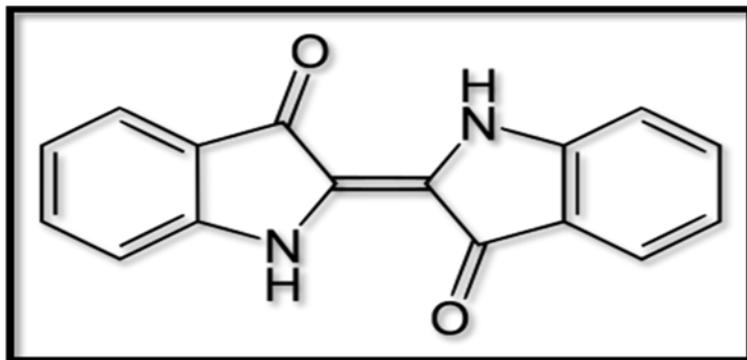


Figure 1.3 : exemple d'un colorant indigoïde[8].

➤ **colorants xanthène**

orelativement 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).

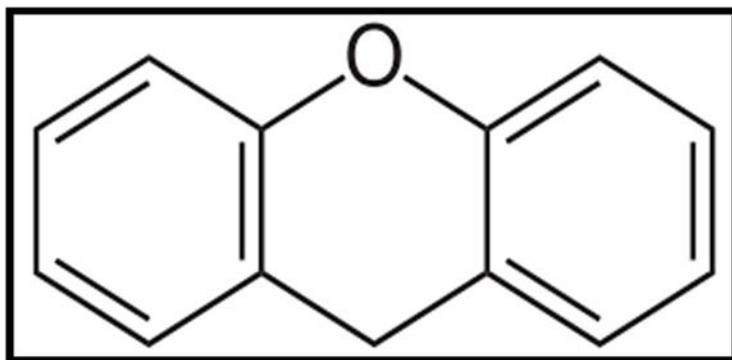


Figure 1.4: exemple d'un colorant xanthène[8].

➤ **colorants triphénylméthanés**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

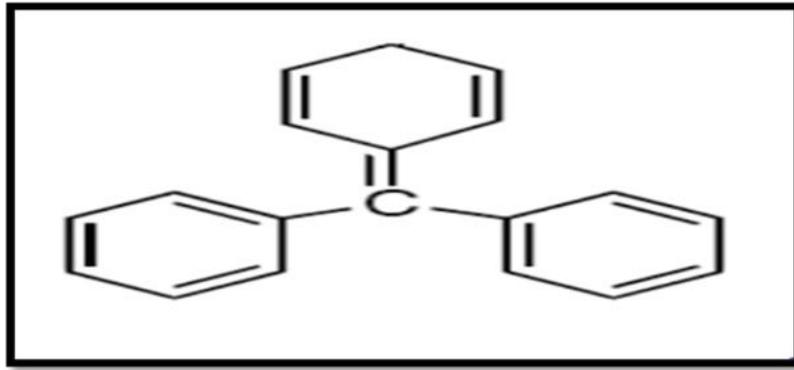


Figure 1.5: exemple d'un colorant triphénylméthane[8].

➤ **colorants Phtalocyanines**

La phtalocyanine a une structure complexe avec un atome métallique central, et les pigments de ce groupe sont obtenus par la réaction des dés opanopène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

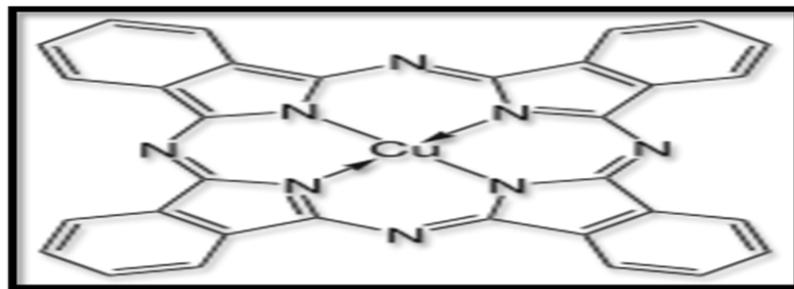


Figure 1.6: exemple d'un colorant Phtalocyanine[8].

### 1.5.2 Classificatin des clorants selon leurs utilisation

➤ **Colorants acides**

De nature solubles, ils sont exploités pour teinter des fibres animales légèrement alcalines, acides, voire très fortement acides.

➤ **Colorants à mordant**

Se fixe sur un sel métallique pendant la teinture et forme un complexe très solide.

➤ **Colorants azoïques insolubles**

Ils sont efficaces pour les fibres cellulosiques

➤ **Colorants cationiques**

Autrement dit (colorants basiques), de nature soluble, on peut les appliquer sur la laine, le coton, etc.

- **Colorants de cuve**  
Ils teintent les fibres cellulosiques.
- **Colorants directs**  
Sont de caractère soluble, ils sont efficaces pour les fibres d'origine cellulosique.
- **Colorants réactifs**  
Exploités pour colorer les fibres cellulosiques [7].

### 1.5.3 Toxicité des colorants

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers environnementaux et humains .

- **Effets environnementaux**

Une grande partie de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1mg/l). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels . Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source considérable de pollution, et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique, et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire[8].les colorants peut aussi causer des prolèmes d'eutrophisation des milieux aquatiques est provoqué par l'augmentation de la concentration des nitrates et des phosphates.

Plusieurs travaux de recherche faisant l'objet des effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés.

- **Effets sur la santé humaine**

Souvent aptes à provoquer des irritations de la peau. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération, des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques et anthraquinoniques. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux [9].

## 1.6 Coagulation -floculation

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique visant la déstabilisation des particules colloïdales présentes dans l'eau [10] puis la formation de floccs par agrégation. Les floccs ainsi formés seront décantées et filtrées par la suit [11].

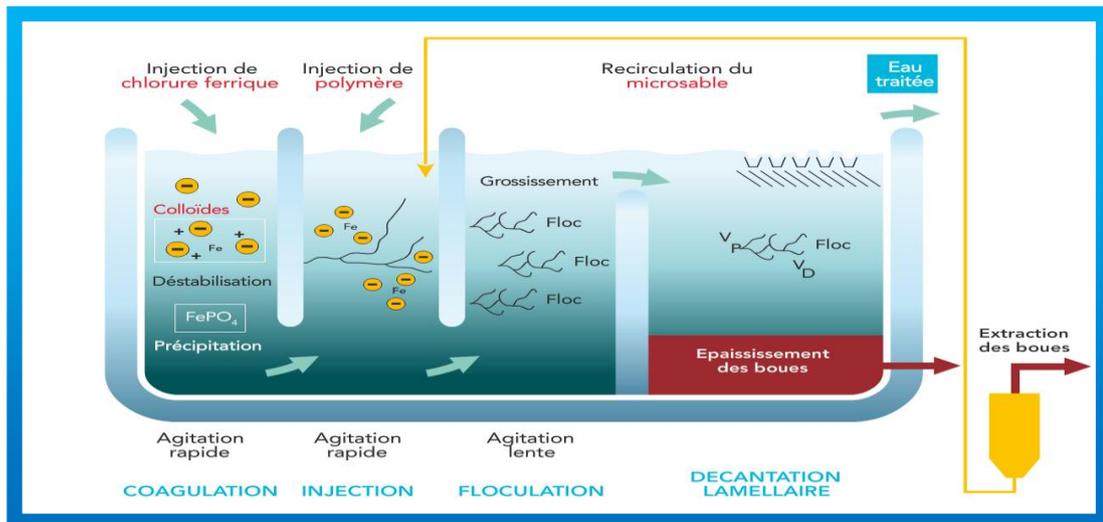


Figure 1.7 : Processus de coagulation floculation [12].

### 1.6.1 Coagulation

La coagulation est un processus qui consiste à neutraliser les charges portées par les substances colloïdales à l'aide d'un produit chimique de charge positive comme le sulfate d'alumine  $Al_2(SO_4)_3$  appelé coagulant [13]. La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques [14].

#### a. Particules colloïdales

Les particules colloïdales peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, peuvent même traverser un filtre très fin. Par ailleurs, puisque leur concentration est très stable, ces particules n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. Les particules colloïdales sont soit hydrophiles ou se dispersent spontanément dans l'eau, soit hydrophobes qui ne sont pas entourées de molécules d'eau et leur dispersion dans l'eau n'étant pas spontanée. Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de floculation [14].

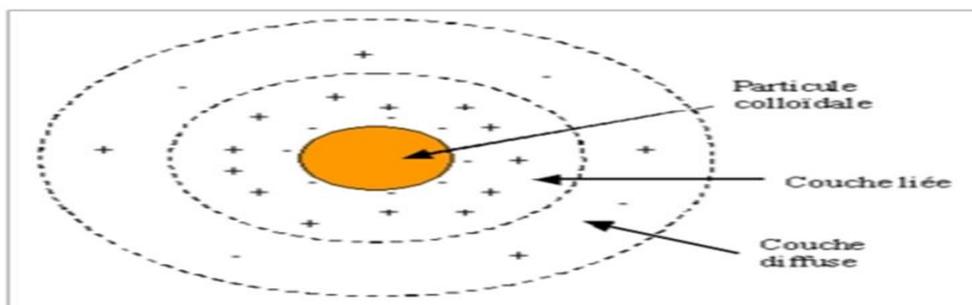
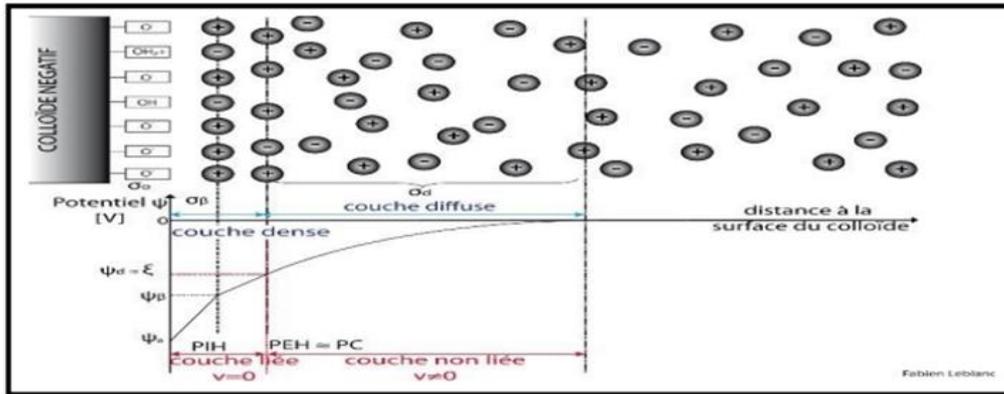


Figure 1.8 : la charge électrique des colloïdes [15].

**b. Théorie de la double couche**

Les colloïdes présents dans l'eau brute sont très généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs (appelés contre-ions), présents dans l'eau brute ou ajoutés, sont attirés et viennent former une couche autour des colloïdes.



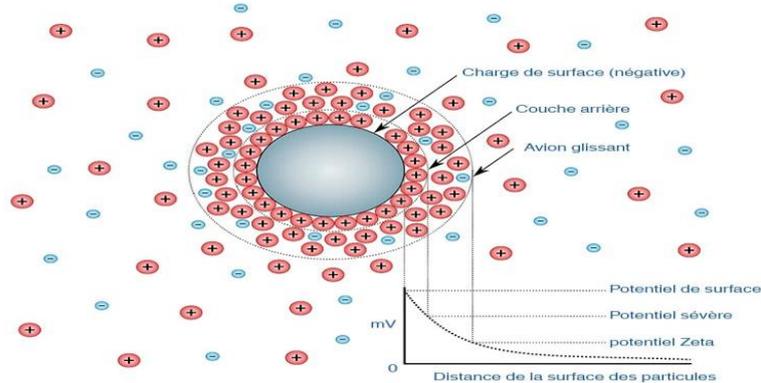
**Figure 1.9:** Structure des colloïdes théorie de la double couche [16].

**c. Potentiel Zêta**

Un colloïde se caractérise par 2 potentiels :

**E :** Potentiel thermodynamique présent à la surface même du colloïde mais non mesurable par des méthodes simples.

**Z :** Potentiel à la surface de la couche fixée, aussi appelé potentiel Zéta ( $\zeta$ ). Ce potentiel reste, comme déjà indiqué, négatif, les charges des ions de la couche fixée ne compensant pas les charges négatives de surface du colloïde. Il régit l'interaction mutuelle des colloïdes et peut être mesuré par électrophorèse.



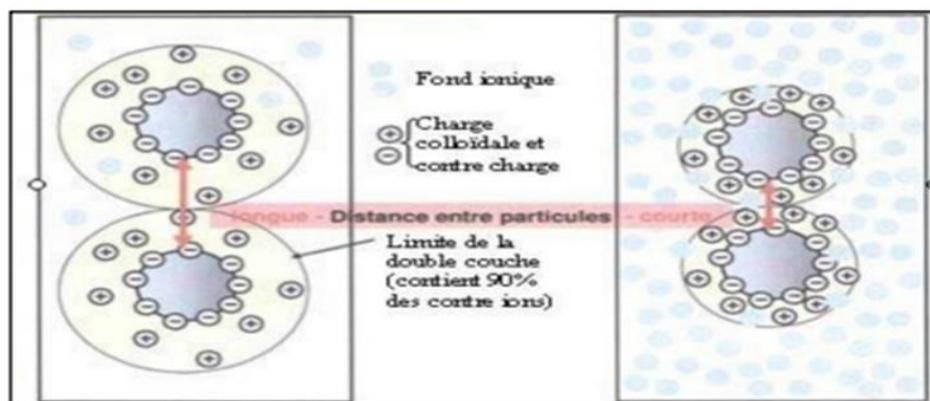
**Figure 1.10 :** Potentiel Zéta [16].

#### d. Les mécanismes de la coagulation floculation

##### ➤ Compression de la double couche

Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion. Le potentiel de répulsion chute plus rapidement en fonction de la distance lorsque la force ionique est élevée.

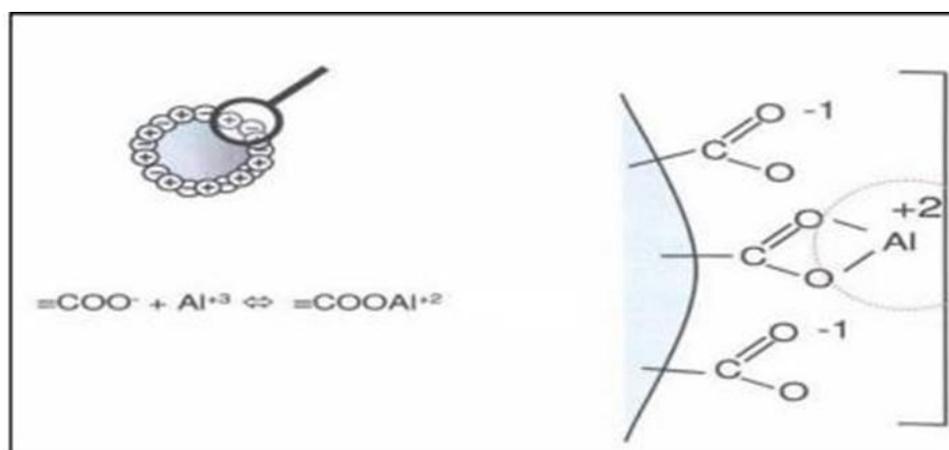
Il existe par ailleurs un potentiel d'attraction, ou forces d'attraction entre les particules. Ces forces, appelées forces de van der Waals, dépendent des atomes qui constituent les particules et de la densité de ces dernières. Contrairement aux forces de répulsion, les forces de van der Waals ne sont pas affectées par les caractéristiques de la solution.[14].



**Figure 1.11** : Représentation schématique de la compression de la couche diffuse [17].

##### ➤ Adsorption et neutralisation des charges

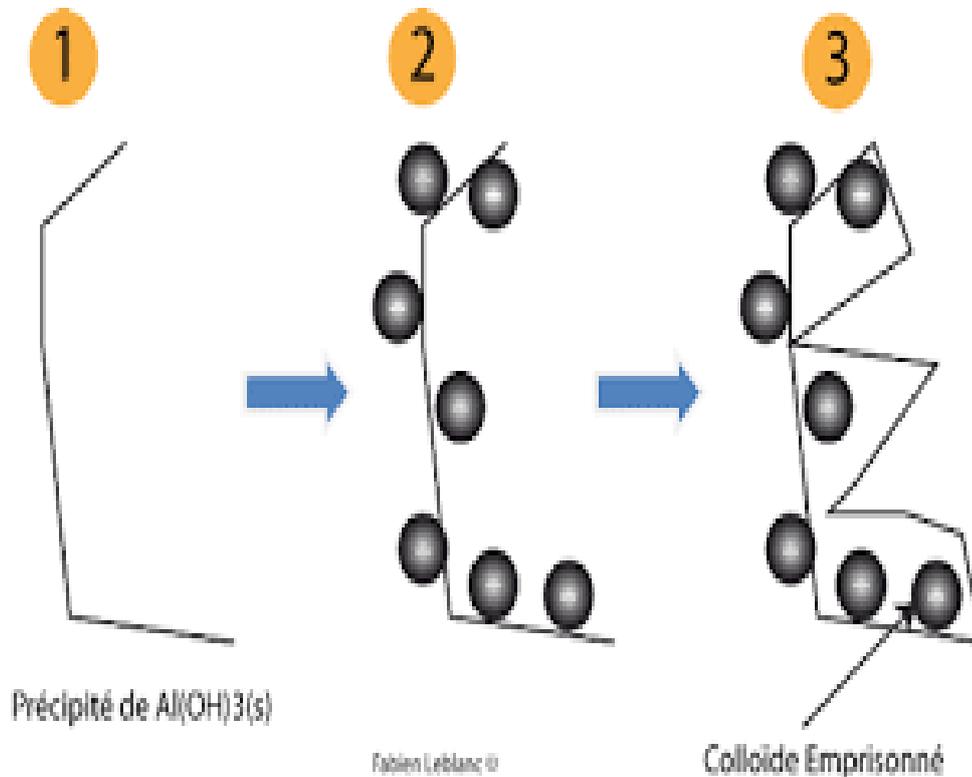
On peut toutefois expliquer la restabilisation des particules colloïdales en posant l'hypothèse que des charges issues d'un surplus de coagulant sont adsorbées à la surface des particules. Les particules colloïdales ainsi restabilisées possèdent alors une charge inversée, ce qui est contraire au but recherché.



**Figure 1.12** : Représentation schématique de neutralisation des charges [17].

➤ **Emprisonnement des particules dans un précipité**

Pour déstabiliser les particules colloïdales, on peut en outre les emprisonner dans une particule de floc. Lorsqu'on ajoute en quantité suffisante des coagulants, habituellement des sels de métaux trivalents, ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ou  $\text{FeCl}_3$ . On obtient un précipité appelé floc. Lorsque le pH de l'eau est situé dans une plage acide ou neutre, le floc. Constitué de molécules de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , possède habituellement une charge positive. La présence de certains anions et de particules colloïdales accélère la formation du précipité. Les particules colloïdales jouent le rôle de noyaux lors de la formation du floc : ce phénomène peut entraîner une relation inverse entre la turbidité et la quantité de coagulant requise. En d'autres mots, une concentration importante de particules en suspension peut entraîner une diminution de la quantité de coagulant nécessaire.



**Figure 1.13 :** Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation [17].

### ➤ Adsorption et pontage

Dans quelques cas, on a obtenu le traitement le plus économique en utilisant un polymère anionique lorsque les particules étaient chargées négativement. Ce phénomène, inexplicable à l'aide de la théorie électrique, peut toutefois être expliqué par le « pontage ». Les molécules de polymères, très longues, contiennent des groupes chimiques qui peuvent adsorber des particules colloïdales. La molécule de polymère peut ainsi adsorber une particule colloïdale à une de ses extrémités, alors que d'autres sites sont libres pour adsorber d'autres particules. On dit alors que les molécules de polymères forment des « ponts » entre les particules colloïdales. Il peut y avoir restabilisation de la suspension, restabilisation imputable à une concentration excessive de polymères. Dans ces conditions, les sites libres de plusieurs molécules de polymères s'accrochent à une même particule colloïdale. Cet ensemble particule-molécules de polymères ne peut plus par la suite adsorber d'autres particules colloïdales, ce qui est encore contraire au but recherché[14].

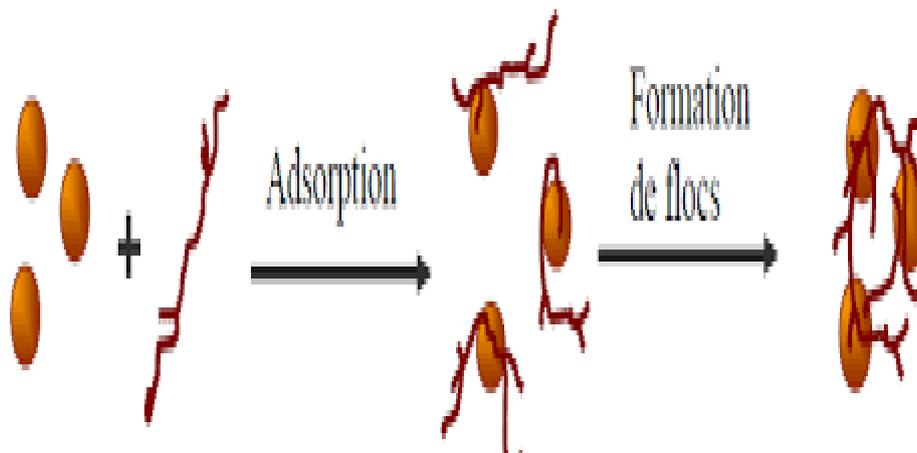


Figure 1.14 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères [17].

### 1.6.2 Types des Coagulants

C'est une substance chimique qui cause l'agglomération des particules fines et permet de former un précipité gélatineux dans l'eau, qui peut être éliminé par la suite. Plusieurs agents chimiques peuvent être employés dans le procédé de coagulation-floculation. Les sels métalliques sont indéniablement les coagulants les plus utilisés dans le monde actuellement [18].

➤ **Coagulants minéraux (métalliques)**

Les coagulants les plus fréquemment utilisés sont les coagulants minéraux, soit hydrolysant : chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3$  sulfate ferrique  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , chlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ou sels métalliques pré-hydrolysants: chlorure de polyaluminium  $(\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n})_x$ , sulfate de polyaluminium  $([\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{SO}_4)_c])_x$ , où  $b + 2c = 3a$ , chlorure de polyaluminium ferrique  $\text{Al}_a(\text{OH})_b\text{Cl}_c$  [19].

La mise en solution d'un coagulant se déroule en deux étapes :

**L'étape 1** est une phase d'hydrolyse. Des intermédiaires poly chargés positifs se forment. Ils sont très efficaces pour neutraliser la charge des colloïdes. Il s'agit de la véritable forme coagulante qui déstabilise les particules chargées négativement.

**Réaction d'hydrolyse :**



**L'étape 2** permet la formation du précipité par exemple d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Cette réaction dépend de l'agitation du milieu. Ce précipité est l'élément qui assure la coalescence de colloïdes déstabilisés : C'est la forme floculant [14].

**Réaction de formation de précipité :**



➤ **Coagulants synthétiques organiques (poly électrolytes)**

En général, à ce groupe appartiennent des matériaux polymères synthétiques, constitués de chaînes plus grandes avec des unités répétitives qui contiennent des sites ionisables. Ce type de coagulants est basé sur leur poids moléculaire, leur charge et leur nature hydrolysée peut initier la déstabilisation des particules par inter-ponts ou / et neutralisation de charge tels que les alginate [19].

➤ **Coagulants naturels**

Un certain nombre d'études ont montré que l'introduction de coagulants naturels en remplacement des sels métalliques pouvait atténuer les problèmes associés aux coagulants chimiques. L'utilisation de coagulants naturels au lieu de sels d'aluminium pourrait présenter des avantages, tels que des coûts de production d'eau plus bas, une production de boues réduite et une disponibilité immédiate des bio-coagulants [20].

Ces dernières années, le développement et l'utilisation de coagulants naturels pouvant être produits à partir de micro-organismes, de tissus animaux ou végétaux, a suscité un intérêt considérable. Ces coagulants devraient être biodégradables et sont supposés être sans danger pour la santé humaine. De plus, les coagulants naturels produisent des boues facilement biodégradables et moins volumineuses qui ne représentent que 20 à 30% de la contrepartie traitée à l'alun [21].

➤ **Graines de *Moringa oleifera***

Les grains de *Moringa oleifera* contiennent des quantités importantes de protéines solubles dans l'eau. Les protéines agissent de la même manière que les coagulants polymères. Lorsqu'elles sont ajoutées à l'eau brute, les protéines se lient aux particules chargées négativement qui rendent les eaux brutes turbides (limon, argile, bactéries, etc.). Sous l'agitation appropriée, ces particules liées puissent se développer en taille pour former les floccs facilement éliminables par filtration ou bien décantation [22].

*Moringa oleifera* a été utilisé comme coagulant naturel dans un essai de traitement de l'eau à grande échelle au Malawi. Les valeurs de turbidité jusqu'à 270–380 NTU ont été réduites à environ 04 NTU, qui sont dans la valeur de la ligne directrice de l'OMS avec l'ajout de la poudre du *Moringa oleifera* [23].



**Figure 1.15 :** Poudres de graines de *Moringa* [24].

➤ **Aloé-Vera**

L'Aloé Vera est une espèce originaire de l'Afrique de Sud et de l'Est, et a été introduite par la suite au Nord de l'Afrique, dans la péninsule arabique, la Chine, les pays méditerranéens et les Antilles [25]. Cette plante a été adoptée pour le traitement des eaux usées urbaines [26]. Elle a une importance pour une utilisation en tant que coagulant dans le traitement de l'eau car elle ne modifie pas le goût naturel de l'eau [27].



**Figure 1.16 :** Photo de feuille D'Aloe Vera.

➤ **Cactus**

Le cactus est un arbre originaire des régions arides et semi-arides du Mexique. C'est une plante xérophytique succulente capable d'emmagasiner une grande quantité d'eau et ne présente aucun danger vis-à-vis de la santé humaine, cette dernière présente également des valeurs considérables dans les domaines : cosmétique, médicinale et alimentaire [3]. La capacité de diverses préparations de cactus à éliminer les polluants ont été observées ; Le

Cactus peut être utilisé comme coagulant/floculant, comme biosorbant et comme matériau de garnissage pour bio filtre [27].



**Figure 1.17 :** Vue d'un champ de cactus [28].

### **1.6.3 Avantages des coagulants naturels**

- Les composés polymères organiques présentent des avantages par rapport aux matières inorganiques.
- La capacité à produire de grands floccs compacts qui sont plus forts et ont de bonnes caractéristiques de décantation.
- Les polymères naturels peuvent potentiellement être appliqués non seulement dans les procédés alimentaires et de fermentation, et ils peuvent être appliqués dans le traitement des eaux usées textiles.
- Aucun risque pour les organismes biologiques, Contrairement aux coagulants synthétiques.
- Les couts de traitement et de manutention des boues sont réduits [12].

### **1.6.4 Inconvénients des coagulants chimiques**

- Les coagulants utilisés sont souvent corrosifs, des normes de sécurité doivent être respectées afin que les travailleurs manipulent ces substances avec précaution.
- Puisqu'il y a plusieurs réactions en compétition dans ce type de système chimique et plusieurs degrés d'alcalinité en plus des autres facteurs influençant le procédé, il est particulièrement difficile d'établir les bons dosages. Beaucoup d'essais à l'échelle du laboratoire sont donc nécessaires pour trouver un traitement optimal. Une surdose de coagulant chimique peut diminuer l'efficacité du système.
- De grandes quantités de substances chimiques doivent être acheminées à l'usine de traitement.
- L'utilisation de l'alun, à cause de son interaction avec les substances alcalines provoque une réduction importante du pH.
- Pour les pays en voie de développement, les coagulants chimiques peuvent être coûteux [35].

## 1.7 Flocculation

La flocculation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques favorisant le contact entre particules colloïdales déstabilisées menant à leur agrégation par collision les unes contre les autres ce qui conduit à la croissance en taille du floc et à la diminution en nombre des particules en solution [29].

### 1.7.1 Types de flocculation

#### ➤ Flocculation précinitique

Durant ce type de flocculation, le mouvement brownien des particules est en fonction de la température de l'eau. Lorsqu'elles entrent en contact, les particules ont tendance à s'agglutiner les unes aux autres [30]. Le nombre total de particules varie donc selon l'équation suivante :

$$\frac{dN}{dt} = -4 \frac{\Gamma K \theta (N)^2}{3\eta} \quad (1.1)$$

Où :

N: nombre de particules par m<sup>3</sup>.

Γ: facteur tenant en compte l'efficacité des collisions.

K: constante de Boltzmann (1.38x10<sup>-23</sup> J\*k<sup>-1</sup>)

θ: température (k).

η: viscosité dynamique de l'eau (Pa\*s).

#### ➤ Flocculation orthocinitique

Ce type de flocculation est en fonction de l'énergie dissipée dans le fluide. Elle est donc causée par le brassage de l'eau qui permet d'augmenter les chances de contacts entre les particules. La vitesse du fluide varie dans l'espace et dans le temps et elle est caractérisée par le gradient de vitesse G. L'efficacité du processus est exprimée selon l'équation suivante lorsque le régime est turbulent [30].

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{2}{3} \Gamma G d^3 N^2 \quad (1.2)$$

Où:

G: gradient de vitesse (s<sup>-1</sup>).

d: diamètre des particules (m).

Le gradient de vitesse est défini selon l'équation :

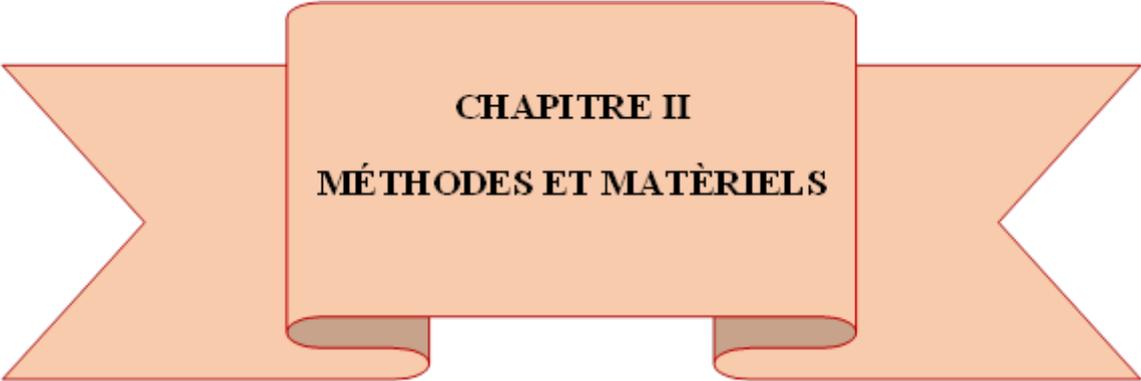
$$G = \sqrt{\frac{P}{V\mu}} \quad (1.3)$$

Où :

P: puissance réellement dissipée (w).

V: volume du bassin (m<sup>3</sup>).

μ: viscosité dynamique de l'eau (kg/m\*s)



**CHAPITRE II**  
**MÉTHODES ET MATÉRIELS**

## 2. Introduction

Avant de commencer la présentation des différents résultats obtenus dans cette étude, il est nécessaire de décrire les diverses méthodes expérimentales suivies et le matériel utilisé. au cours de ce travail Dans ce chapitre nous avons décrit le protocole de la biocoagulation/biofloculation au jar test, les étapes de préparation du biocoagulant utilisé « **la poudre de la caroube (Car)** » pour l'élimination des deux colorants choisis **le rouge Congo (RC)** et **le méthyle orange (MO)**. Ensuite, les méthodes de dosage des différents paramètres physico-chimiques. Enfin, les techniques suivies pour la caractérisation du biomatériau. L'optimisation est une étape primordiale en génie des procédés ; la méthodologie des surfaces de réponse a été appliquée dans le but d'optimiser le phénomène étudié.

Les travaux de recherche ont été effectués au sein des laboratoires pédagogiques de la faculté du génie des procédés, Université Constantine 3.

### 2.1 Procédure expérimentale « le protocole de la biocoagulation/ biofloculation »

Afin de poursuivre le phénomène de la biocoagulation-biofloculation et l'optimisation des paramètres qui l'influent, nous avons effectué une série d'essais sur Jar test au laboratoire Le Jar Test utilisé de marque VELP SCIENTIFICA, et de type JLT6 Flocculation Tester est composé de 6 postes à vitesse réglable de 0 à 300 tr/min. Les essais ont été réalisés dans des béchers de 1000 ml en utilisant le protocole standard de la coagulation/floculation/décantation ; après l'ajustement du pH de la solution par HCL : 1 N ou NAOH : 1 N.



Figure 2.1 : Le jar test.

La procédure expérimentale se fait selon les étapes suivantes :

- Après avoir s'assurer qu'il ne reste aucune trace de détersif, on remplit les béciers par l'échantillon (500 ml) solution colore, on ajuste le pH [2 -12] de la solution et on ajoute la dose du coagulant et on place chaque bécier sous l'agitateur.
- On effectue une agitation rapide (150 tr/min) pendant 5 min c'est la phase de coagulation.
- On réduit la vitesse de l'agitation à 30tr/min et laisser le mélange sous agitation lente pendant 20 minutes.
- Après 20 minutes de décantation, on prélève une quantité suffisante de surnageant (eau claire) de chaque bécier, et on mesurer les paramètres suivants : le pH, la turbidité, la conductivité, la DCO et la concentration résiduelle de la solution.
- En fin, on calcule les rendements de l'élimination de la couleur et la DCO selon la relation suivante :

$$\text{DCO \%} = \frac{(\text{DCO}_i - \text{DCO}_f)}{\text{DCO}_i} \quad (2.1)$$

Avec :  $\text{DCO}_i$  : La demande chimique en oxygène initiale.

$\text{DCO}_f$  : La demande chimique en oxygène finale.

## 2.2 Préparation du biomatériau

Au cours de cette étude, nous avons utilisé comme biocoagulant/biofloculant la poudre de la caroube. Ceci est un fruit abondant en Algérie et il n'a pas une utilisation particulière dans l'économie nationale. Nous avons sélectionné la caroube se vendant au marché à un prix de 800 DA/Kg. Les étapes de la préparation étaient comme suit :

- Nettoyage des gousses,
- Séchage a l'air libre,
- Découpage des gousses et élimination des grains,
- Broyage des gousses de la caroube par un broyeur domestique,
- Tamisage de la poudre par un tamis de diamètre de 63  $\mu\text{m}$ , Mettre la poudre (Car) dans un flacon en vue de son utilisation (figure 2.2).



**Figure 2.2:** Préparation de la poudre de la caroube.

### 2.3 Préparation des rejets synthétiques assimilés à un rejet réel

Dans cette étude nous avons choisi deux colorants couramment utilisés dans les textiles et les tanneries, à savoir, le **Rouge Congo (RG)** et le **Méthyl Orange (MO)**. Les concentrations initiales ont été choisies selon la littérature[17].  $[RC]_0 = 30$  mg/L et  $[MO]_0 = 10$  mg/L [31].

#### ➤ Rouge Congo (RC)

Le Rouge Congo est un colorant diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le rouge Congo est à la fois un colorant organique et un indicateur de pH. On utilise de moins en moins le rouge Congo dans l'industrie du textile car c'est un colorant toxique. Il est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH (indicateur de l'acidité d'un milieu). Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu. Le rouge Congo est très répandu également en histologie, c'est-à-dire l'étude des tissus biologiques, et en mycologie, c'est-à-dire l'étude des champignons [32].

#### 2.3.1 Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo

Le Rouge Congo est un colorant synthétique, obtenu par l'action de la Diaz benzidine sur un acide naphthalène sulfonique, qui vire au bleu en solution acide. C'est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués [33].

Les principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo sont présentées dans le tableau suivant :

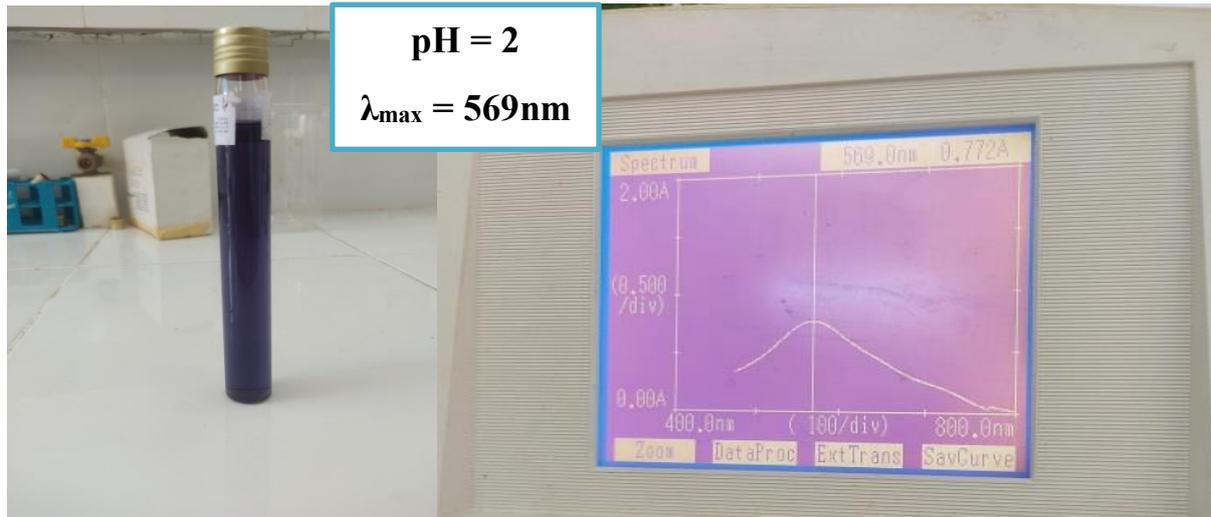
**Tableau 2.1:** Caractéristiques physico-chimiques du rouge Congo (RC) [34, 35]

Nomenclature de l'UICPA	Acide-benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire (g/mol)	696,66
$\lambda_{max}$	Zone de virage $\lambda_{max} = 500 \text{ nm}$ ( $3 \leq \text{pH} \leq 5.2$ ) Forme Acide $\lambda_{max} = 569 \text{ nm}$ Forme Basique $\lambda_{max} = 493 \text{ nm}$
PKa	Environ 4
Solubilité	25 g/L dans l'eau à 20 °C Très soluble dans l'alcool
La solution à une concentration de [30 mg/L]	pH = 6 Turbidité = 1.85 NTU Conductivité = 24-27 $\mu\text{S/cm}$ DCO = 396 mg/L ( $O_2$ )

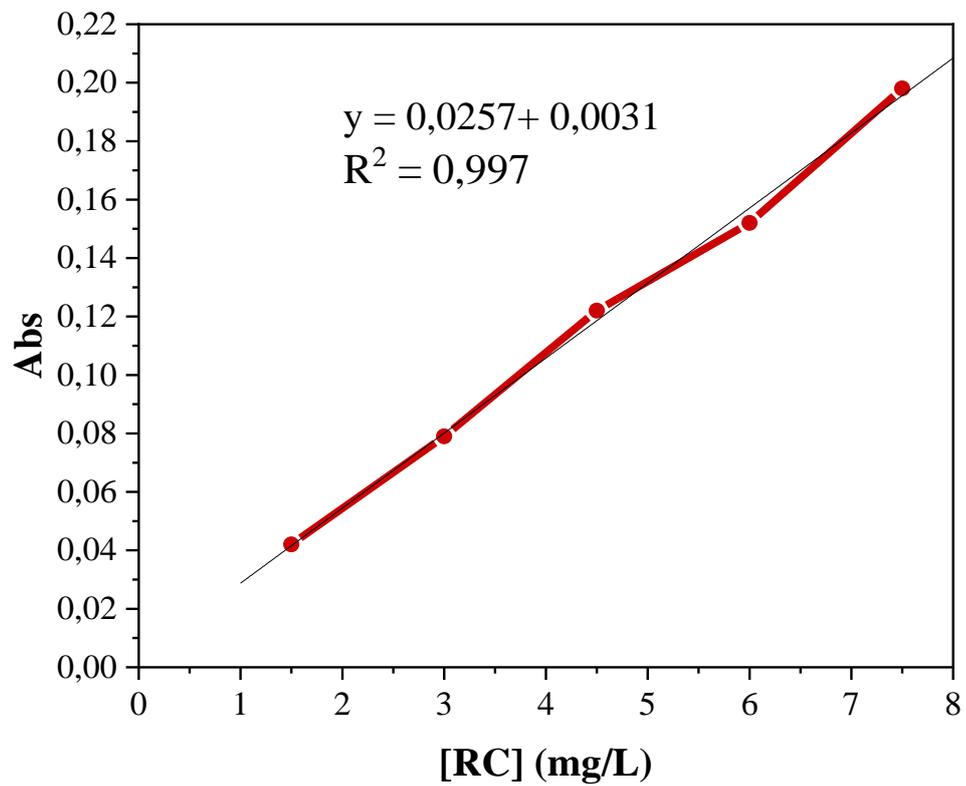
### 2.3.2 Courbes d'étalonnage pour le Rouge Congo

Du fait que le rouge Congo (RC) et le méthyl orange (M0) sont des indicateurs colorés ; ils changent de couleur en fonction du pH ; il est nécessaire d'effectuer plusieurs spectres de balayage par spectroscopie UV-visible entre 200 et 800 nm à des valeurs de pH de 2, 7 et 12 pour pouvoir réaliser les courbes d'étalonnages à ces différentes valeurs de pH.

Nous avons pu établir les droites d'étalonnage représentant la densité optique (A) en fonction de la concentration du rouge Congo ([RC] mg/L) dans les différents milieux de pH représentées dans les figures suivantes :

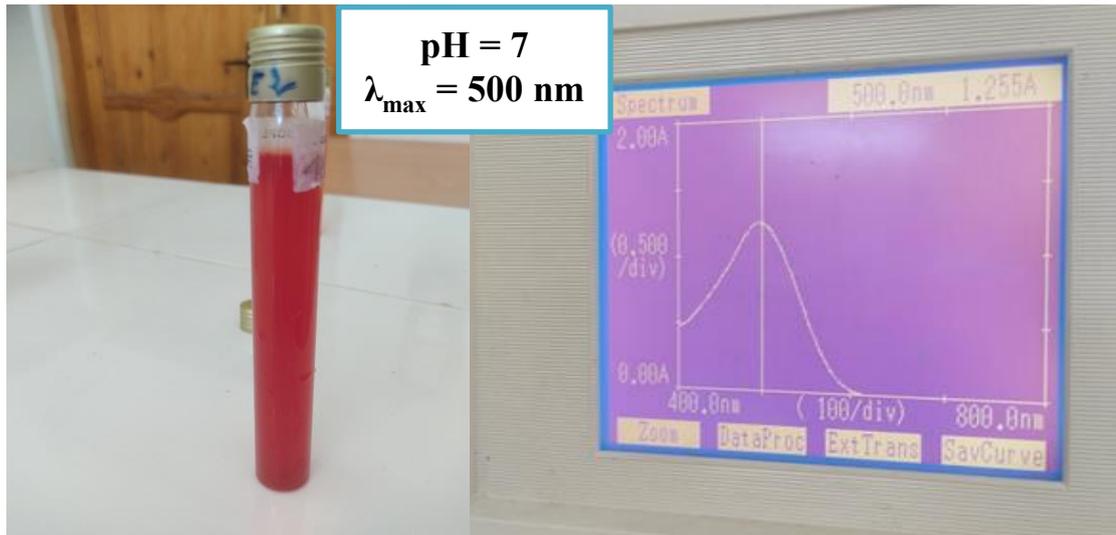


(a)

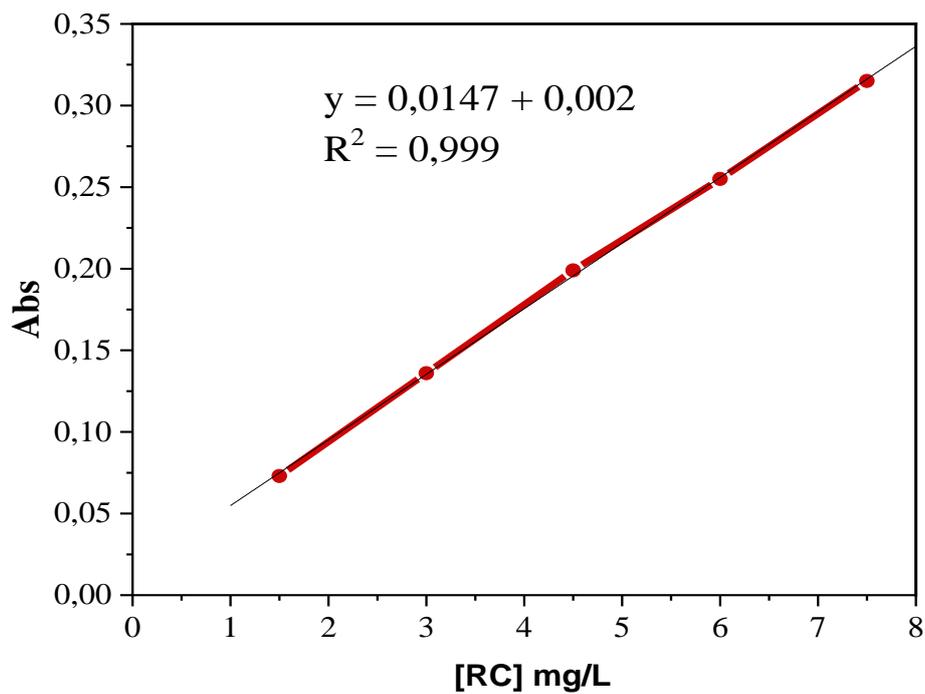


(b)

**Figure 2. 3 :** (a) Spectre d'absorption UV du rouge Congo dans l'eau distillée à **pH =2**.  
(b) Courbe d'étalonnage du rouge Congo à **pH = 2** .



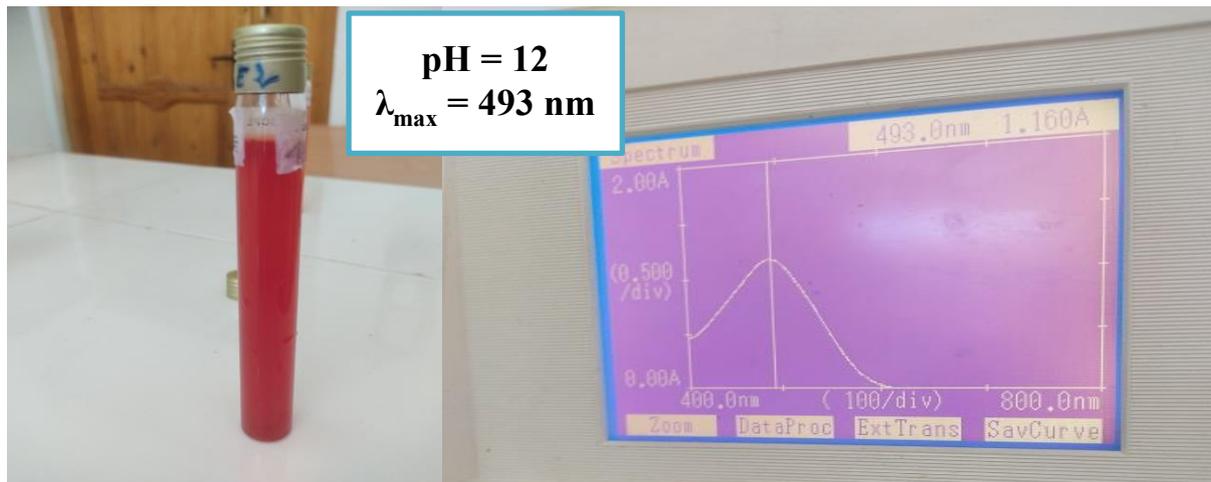
(a)



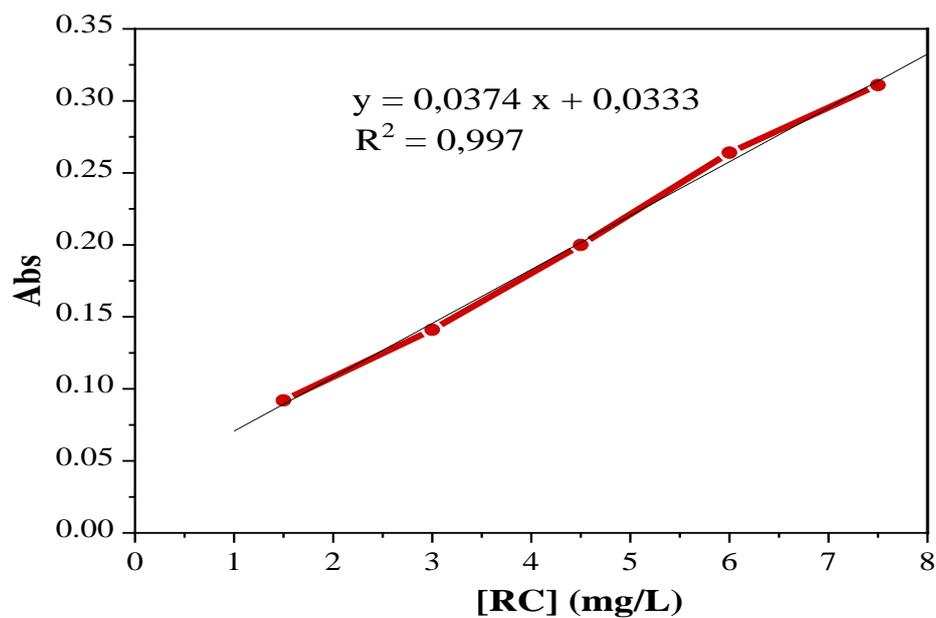
(b)

**Figure 2.4 :** (a) Spectre d'absorption UV du rouge Congo dans l'eau distillée à pH =7.

(b) Courbe d'étalonnage du rouge Congo à pH =7.



(a)



(b)

**Figure 2.5 :** (a) Spectre d'absorption UV du rouge Congo dans l'eau distillée à **pH=12**.

(b) Courbe d'étalonnage du rouge Congo à **pH =12**.

### ➤ Méthyle orange

Le deuxième colorant choisi dans cette étude est le méthyle orange, c'est un indicateur coloré et encore appelé Orangé III, tropéoline D, hélianthine, ou orangé de diméthylaniline, noté MO, sa pureté est de 99 % [36].

Il vire du rouge au jaune entre pH 3,1 et pH 4,4. C'est un colorant mono azoïque caractérisé par le chromophore azoïque  $-N=N-$ , son nom chimique est 4-diméthylaminoazobenzène-4-sulfate. Il est utilisé pour l'impression de la coloration des textiles [5].

### 2.3.3 Caractéristiques physico-chimiques du méthyl orange (MO)

Le traitement d'un rejet contenant ce colorant nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques, le tableau (2.2) regroupe les différentes caractéristiques physico-chimiques du MO.

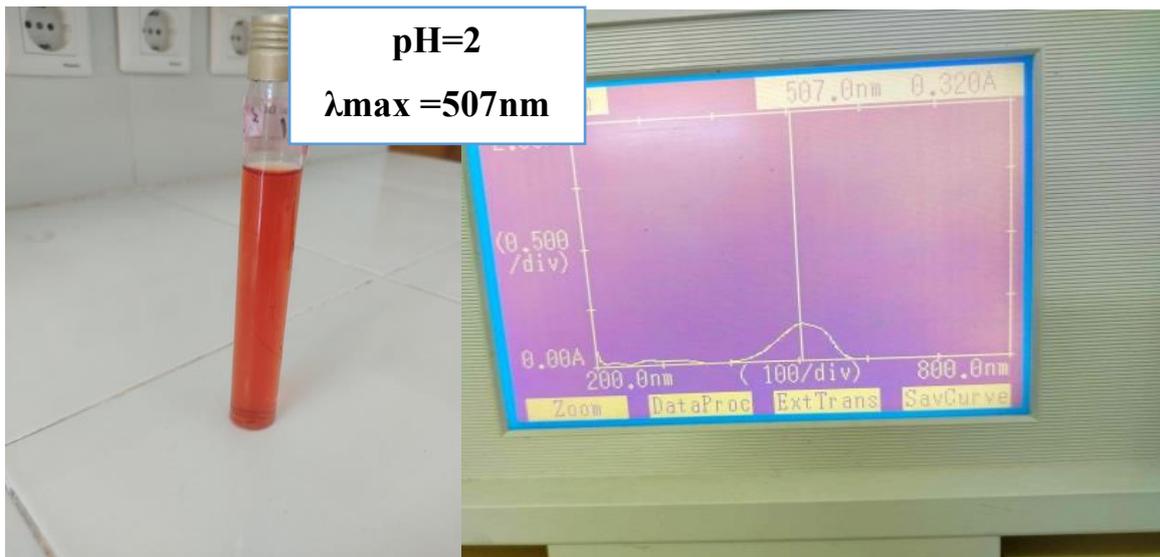
**Tableau 2.2** : Caractéristiques physico chimiques du méthyle orange (MO) [36]

Nomenclature de l'UICPA	4-diméthylaminoazobenzène-4-sulfate
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire (g/mol)	327,34
$\lambda_{max}$	Zone de virage $\lambda_{max}=464nm$ $3 \leq pH \leq 5$ Forme acide $\lambda_{max}= 507nm$
PKa	3 ,39
Solubilité	5 g/L dans l'eau à 25°C 1 g/L dans l'éthanol à 20°C
La solution à une concentration de [10 mg/L]	pH = 7,1 Turbidité = 0,51 NUT Conductivité = 4-5 $\mu S/cm$

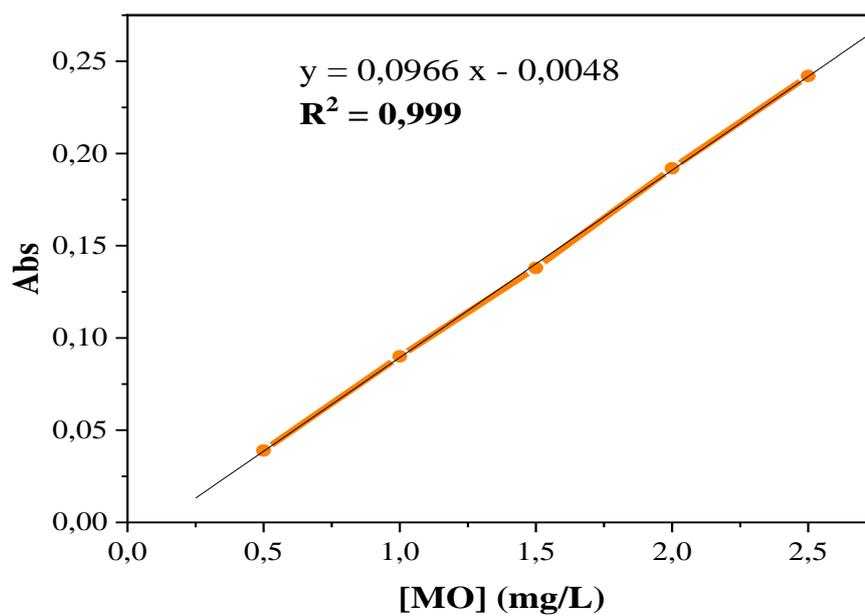
### 2.3.4 Courbes d'étalonnage pour le Méthyl Orange

Il est nécessaire d'effectuer plusieurs spectres de balayage par spectroscopie UV-visible entre 200 et 800 nm à des valeurs de pH de 2, 4 et 6 pour pouvoir réaliser les courbes d'étalonnages à ces différentes valeurs de pH.

Nous avons pu établir les droites d'étalonnage représentant la densité optique (A) en fonction de la concentration du méthyl orange [MO] en (mg/L) dans les différents milieux de pH représentées dans les figures suivants :

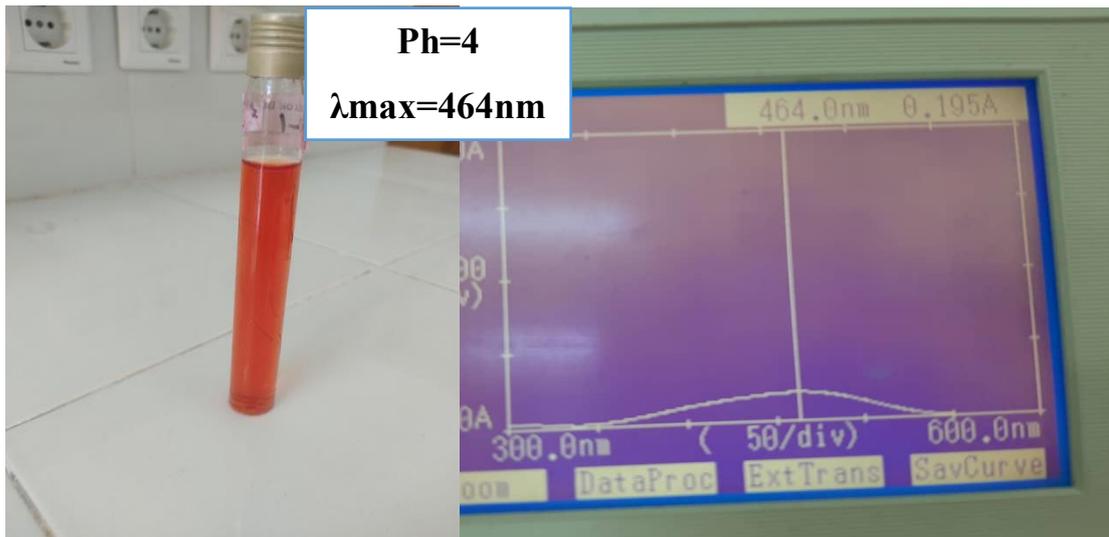


(a)

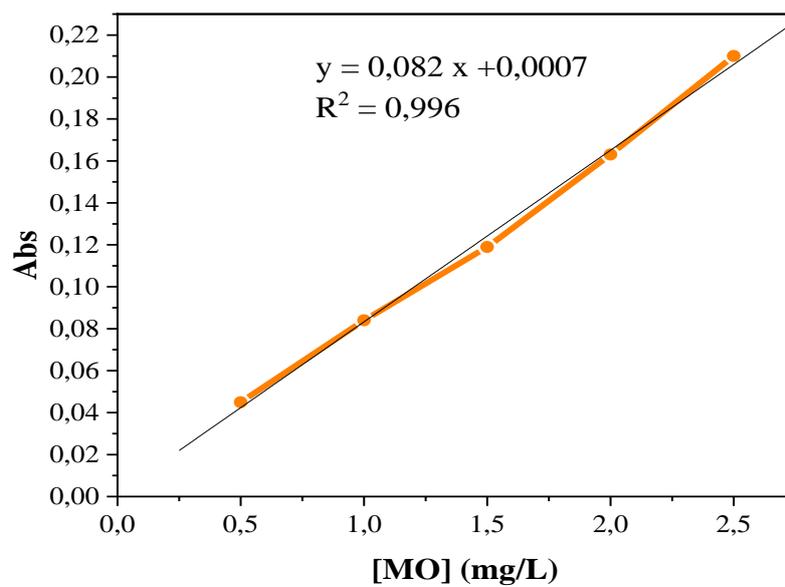


(b)

**Figure 2.6 :** (a) Spectre d'absorption UV-visible du MO dans l'eau distillée à **pH = 2**.(b) Courbe d'étalonnage du MO à **pH = 2**.



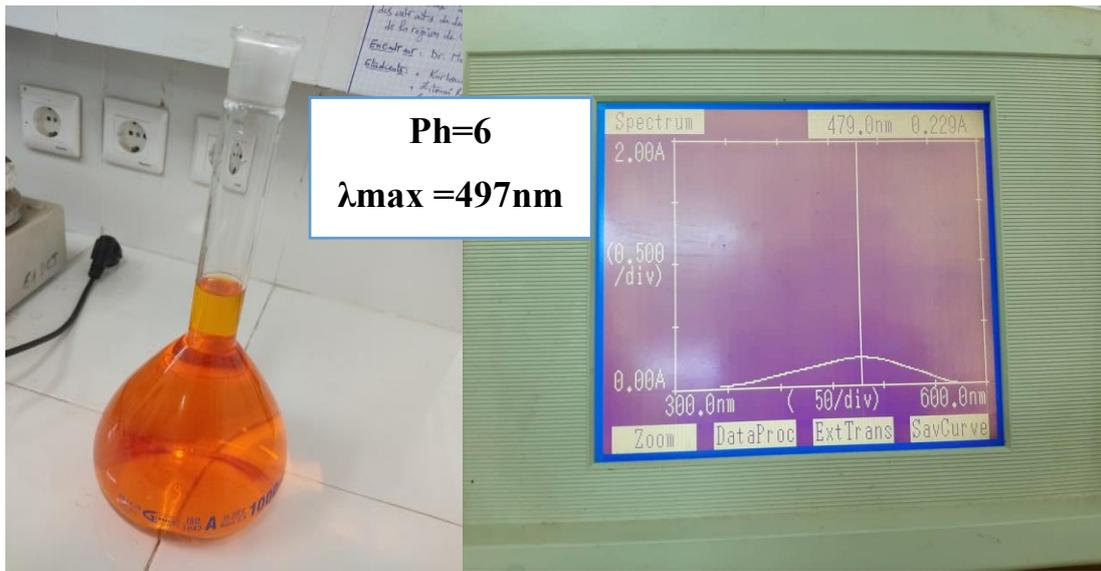
(a)



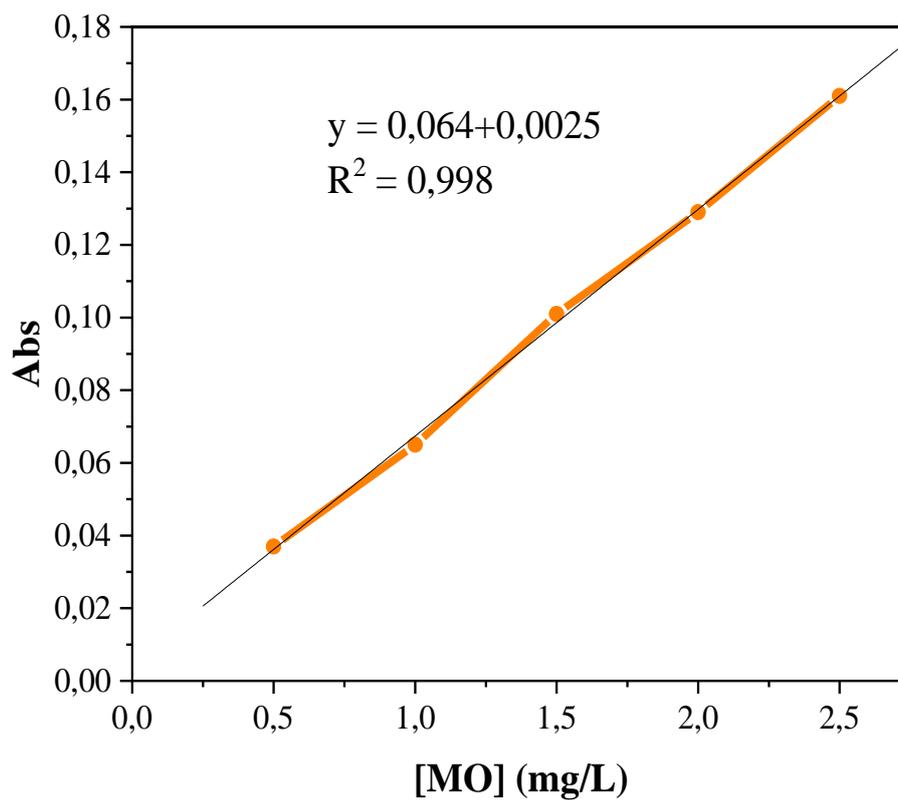
(b)

Figure 2.7 : (a) Spectre d'absorption UV-visible du MO dans l'eau distillée à pH =4.

(b) Courbe d'étalonnage du MO à pH =4.



(a)



(b)

**Figure 2.8 :** (a) Spectre d'absorption UV-visible du MO dans l'eau distillée à pH =6.

(b) Courbe d'étalonnage du MO à pH =6.

## 2.4 Spectroscopie UV visible

La spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.



**Figure 2.9 :** Spectroscopie UV-Visible de de type 1601 et de marque SHIMADZU.

## 2.5 Appareillages et le matériel utilisés :

Dans ce travail, plusieurs appareils et matériels ont été consacré L'ensemble des appareils est mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau 2.3:** L'Appareillage

Appareillage	Utilisation
<b>Balance électronique de marque OHAUS</b> 	<b>Conductimètre de marque inoLab</b> 
<b>pH-mètre de marque HANNA</b>	<b>Turbidimètre de marque HANNA</b>

**Tamiseur de marque Retsch****Agitateur de marque AGIMATIC-N****Centrifugeuse de marque ONILAB****Minéralisateur de marque WT****Etuve de marque memmert****Broyer de marque Lux inox**

## 2.6 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau.2.4:** Les différents réactifs et produits utilisés avec leurs formules chimiques

Produits chimiques utilisés	Formules chimiques
Hydroxyde de sodium	NAOH
Acide chlorhydrique	HCL
Sulfate d'aluminium	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Bicarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>
Carbonate de sodium	NA <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Chlorure de sodium	NACL
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sulfate de fer	FeSO <sub>4</sub>
Sulfate de mercure	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Bleu méthylène	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Thiosulfate	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Iode	I <sub>2</sub>
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Féroïen	[Fe (o-phen) <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub>
Amidon	

## 2.7 Paramètres suivis

Afin de confirmer l'efficacité du traitement par la poudre de la caroube, plusieurs paramètres ont été suivis et mesurer au début et à la fin du procédé, parmi ces paramètres on cite le pH, la conductivité la concentration des deux colorants, la DCO et la température.

### 2.7.1 Potentiel d'hydrogène (pH)

Le potentiel hydrogène (pH) mesure la concentration en ion H<sup>+</sup> de l'eau, il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14 ; 7 étant le pH neutralité. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique notamment le phénomène de la coagulation/ floculation et dépend de facteurs multiples, dont l'origine de l'eau. La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA instruments et de type HI 2211.

### 2.7.2 Mesure de la Conductivité

La conductivité est une mesure de la capacité de l'eau à conduire l'électricité. Elle est généralement exprimée en siemens par mètre (S/m) ou en microsiemens par centimètre (μS/cm). La conductivité de l'eau dépend de sa composition chimique, de sa température et de sa concentration en ions conducteurs.

### 2.7.3 Mesure de Turbidité

La turbidité de l'eau est une mesure de la clarté de l'eau, qui est affectée par la présence de particules en suspension telles que des sédiments, des matières organiques ou des microorganismes. La turbidité est généralement mesurée en unités de turbidité (NUT), qui

correspondent à l'opacité de l'eau due aux particules en suspension. Une eau plus turbide aura une valeur de turbidité plus élevée Elle est mesurée à l'aide d'un turbidimètre de marque HANNA instruments et de type HI88703.

#### **2.7.4 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)**

C'est la concentration en masse d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension.

La demande chimique en oxygène est déterminée par la méthode d'oxydation moyennant le bichromate de potassium. Au milieu acide, en présence du sulfate d'argent et de sulfate de mercure, les matières oxydables sont oxydées. L'excès est dosé par le sel de Mohr en présence de la ferroïenne [37]. Le protocole est bien décrit dans (l'annexe A).

### **2.8 Caractérisation physico-chimique du biomatériau**

Les techniques décrites ci-dessous ont été utilisées pour réaliser une caractérisation qualitative et quantitative du biomatériau (la poudre du caroube)

#### **2.8.1 Identification des Fonctions de surface par la méthode de Boehm**

D'après la figure (2.10) les groupes de surface acides, basiques et oxygénés présents dans le biomatériau sont mesurés par la méthode quantitative et qualitative de Boehm. Cette méthode permet de calculer l'acidité ou l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques Le nombre de site des divers fonctions acides est calculé en considérant que :

$\text{NaHCO}_3$  : neutralise les groupes carboxyliques.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  : neutralise les groupes carboxyliques et lactones.

$\text{NaOH}$  : neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques [38]. Le protocole est bien détaillé en (Annexe B).



**Figure 2.10** : Détermination des fonctions de surface de la poudre de la caroube.

### 2.8.2 Détermination du $pH_{pzc}$

On a mesuré les points de charge nulle des biomatériaux en utilisant la méthode expliquée par Ferro-Garcia et ses collègues. [4]. Ce paramètre est très important dans les processus d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption [5]. Le protocole est bien décrit en (Annexe C).

### 2.8.3 Indice d'iode

La quantité d'iode adsorbée par un gramme de notre biomatériau (Car) dans une solution d'iode dont la normalité est de 0,01 N est connue sous le nom d'indice d'iode (en mg.g<sup>-1</sup>). Il mesure la capacité des molécules de taille microporeuse à adsorber (inférieure ou égale à celle de la molécule d'iode) [38]. Le protocole de la détermination de l'indice d'iode est décrit en (Annexe D).

### 2.8.4 Indice de phénol

L'indice du phénol correspond au nombre de milligrammes de phénol adsorbés par un gramme de charbon actif. La rétention de ce paramètre permet d'évaluer la présence ou non de mésopores à la surface du biomatériau [4]. (Annexe E).



**Figure 2.11** : Détermination de l'indice d'iode de la poudre de la caroube.

### 2.8.5 Indice de bleu méthylène

Les mésopores et les macropores peuvent être évalués grâce à l'indice de bleu de méthylène ( $I_{BM}$ ), ce qui indique une capacité d'adsorption élevée de grosses molécules. Le volume, en millilitre (ml), de la solution standard de bleu de méthylène décolorée par 0,1g du biomatériau (la poudre de la caroube) [38]. (Annexe F).

### 2.8.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est également souvent utilisée pour caractériser les biomatériaux. C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatique...etc Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de marque JASCO et de modèle FT/IR-4600. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  [39].



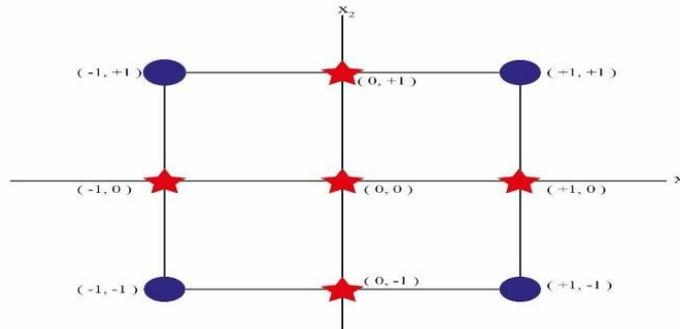
**Figure 2.12** : Spectromètre infrarouge de marque JASCO et de modèle FT/IR-4600.

## 2.9 La méthodologie des surfaces de réponse

Le plan d'expérience est une technique qui permet d'obtenir un maximum d'information en un minimum d'expériences. Réaliser des productions de la meilleure qualité possible au coût le plus bas.

### 2.9.1 Les plans composites à faces centrées (CFC)

Les plans composites centrés font appel à la méthodologie des surfaces de réponses, leur construction consiste à ajouter des points en étoile à partir d'un plan factoriel complet.



**Figure 2.13 :** Plan composite à faces centrées.

Le nombre d'expériences dans un plan composite centré est donné par la relation suivante :

$$N=2K+2^{k+n_0} \quad (2.2)$$

$K$  : est le nombre de facteurs d'entrée.

$n_0$  : Répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique.

Un plan composite centré se décompose en somme de trois quantités :

- Un plan factoriel complet  $2^k$ .
- Deux points en étoile par facteur qui sont positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance  $\alpha$  du centre du domaine, nous verrons par la suivant :

$$\alpha= 4\sqrt{2k} \quad (2.3)$$

Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial, c'est-à-dire qu'ils donnent des informations sur la courbure de la surface de réponse. Dans le cas où les expériences sont des simulations numériques, le nombre de répétitions au centre du domaine expérimental est égal à 1 (pas d'erreur expérimentale).

### 2.9.2 Terminologie

- **Les facteurs** : C'est un paramètre ou un état du système (phénomène ou processus) étudié dont les changements peuvent modifier le fonctionnement de ce système. Les facteurs réels sont codés en utilisant la relation suivante :

$$X_i = \frac{x_i - x_{cp}}{\Delta x_i} \quad (2.4)$$

Où  $X_i$  : est la variable codée,

$x_i$  : est la variable réelle,

$x_{cp}$  : est la valeur réelle au centre du domaine expérimental ( $x_{cp} = (x_{max} + x_{min})/2$ ),

$\Delta x_i$  : est la valeur du pas de la variation de la variable réelle.

- **La réponse** : La réponse du système correspond au paramètre mesuré ou observé pour connaître l'effet des facteurs étudiés sur le système (ex : rendement d'une réaction...).
- **L'interaction** : Est la différence de réponse entre les niveaux d'un facteur qui diffère d'un niveau à un autre des autres facteurs.
- **Domaine d'étude** : C'est l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut.
- **Espace expérimental** : L'espace dans lequel chaque facteur est représenté par un axe. Les niveaux de facteur définissent alors un point expérimental.

Dans la présente recherche nous avons utilisé La **méthode des surfaces de réponse** (MSR) basée sur le plan composite à faces centrées (CFC) comme technique statistique pour explorer les relations entre les variables dépendantes (le pH et la dose du biocoagulant) et indépendantes (les rendements de l'élimination du colorant et la DCO) dans le cadre d'étudier le phénomène de la biocoagulation/biofloculation. L'idée principale de cette méthode est d'utiliser une séquence d'expériences pour analyser et optimiser les performances de notre processus. Toutes les analyses ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB (version 16).

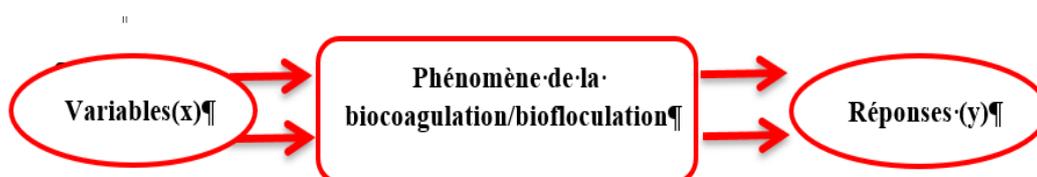


Figure 2.14 : Plans d'expériences .

### 2.9.3 Modèle mathématique

Le modèle mathématique adopté est une fonction polynomiale qui relie la fonction réponse aux paramètres choisie. La forme de cette équation est donné comme suit

$$Y_i = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum a_{ij} x_{ij} \quad (2.5)$$

Avec :

$Y_i$ : La réponse prédite ;

$a_0$ : La moyenne ;

$a_i$  : Les coefficients associés aux termes linéaires ;

$a_{ij}$ : Les coefficients associés aux interactions d'ordre 1 ;

$a_{ii}$ : Les coefficients associés aux termes quadratiques ;

$x_i$  et  $x_j$ : sont les variables indépendantes ;

### 2.9.4 L'analyse du phénomène de la biocoagulation/biofloculation

L'analyse du phénomène de la biocoagulation/biofloculation a été effectuée par une analyse statistique et une analyse graphique.

#### a).Analyse statistique du procédé

##### ➤ Analyse de la variance ANOVA

L'analyse de variance ANOVA est une méthode statistique utilisée pour déterminer les effets principaux et les effets d'interaction des différents facteurs de contrôle qui ont un effet significatif sur le phénomène étudié. Elle est employée pour identifier et quantifier les sources des différents résultats d'essais. L'analyse de la variance permet aussi de déterminer la contribution en pourcentage des paramètres à un niveau de confiance donné [40].

##### ➤ Test de student (t)

Afin de vérifier et confirmer la signification de chacun des coefficients, il est recommandé d'utiliser le test de Student comme outil de validation. Plus la valeur de t de Student est grande, plus le coefficient correspondant est significatif [19].

##### ➤ Test de Fisher-Snedecor

Le rapport de variation de Fisher (valeur F) est le rapport entre le carré moyen du modèle et l'erreur résiduelle, qui est une mesure statistique utilisée pour savoir dans quelle mesure, les facteurs représentent la variation des données par rapport à leur moyenne.

$$F_{obs} = ((SCM/(p - 1))/(SCER/(N - p))) \quad (2.6)$$

Le modèle est approprié pour prédire les résultats expérimentaux, lorsque la valeur  $F$  est supérieure à la valeur tabulée de la distribution  $F_{\text{critique}}$  avec  $(p - 1)$  et  $(n - p)$  degrés de liberté dans le modèle à un risque  $\alpha$ . Deux cas peuvent se présenter :

- $F_{\text{obs}} > F_{\text{critique}}$ , on rejette l'hypothèse de linéarité du modèle ;
- $F_{\text{obs}} < F_{\text{critique}}$ , on accepte l'hypothèse de linéarité du modèle avec la confiance  $(1-\alpha)$  [19].

#### ➤ **Valeur de P**

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de  $P$ . Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif [41].

#### ➤ **Le coefficient de détermination $R^2$**

C'est le pourcentage de la variation de la réponse expliqué par sa relation avec une ou plusieurs variables de prédiction. Cette valeur est calculée comme 1 moins le rapport de la somme des carrés de l'erreur (variation non expliquée par le modèle) sur la somme totale des carrés (variation totale du modèle). Plus la valeur  $R^2$  est élevée, plus le modèle est ajusté aux données.  $R^2$  est toujours compris entre 0 et 100 % et devrait être supérieur à 0,8 pour un modèle raisonnable.

### **b).Analyse graphique du modèle**

#### ➤ **Le diagramme des effets principaux**

Il Permet d'examiner les différences entre les moyennes des niveaux d'un ou plusieurs facteurs. On parle d'effet principal lorsque les différents niveaux d'un facteur ont une incidence sur la réponse. Un graphique des effets principaux affiche la moyenne de la réponse pour chaque niveau de facteur connecté par une ligne [42].

#### ➤ **Le Diagramme des interactions**

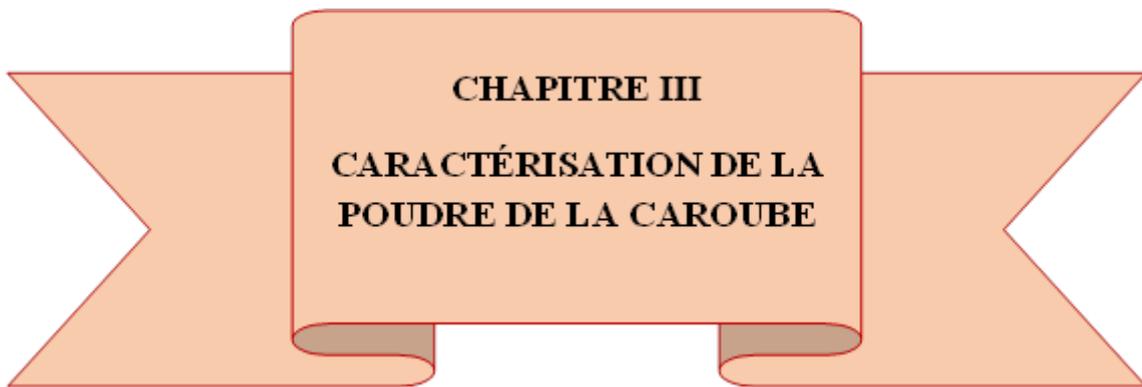
Ce diagramme permet de déterminer l'influence d'un facteur de catégorie sur la relation entre un second facteur de catégorie et une réponse continue. il affiche les moyennes correspondant aux niveaux d'un facteur sur l'axe des X, ainsi qu'une courbe distincte pour chaque niveau d'un autre facteur [42].

#### ➤ **Les diagrammes de contour**

Un graphique de contour affiche une vue en deux dimensions de la surface, où les points ayant la même réponse sont reliés pour produire des lignes de contour de réponses constantes [42].

➤ **Les Diagrammes de surface de réponse en 3D**

Un diagramme de surface en 3D affiche une vue en trois dimensions de la surface. Comme les graphiques de contour, ils permettent d'établir les valeurs de réponses et les conditions d'utilisation souhaitables. Les diagrammes de surface en 3D peuvent donner une image plus claire de la surface de réponse que les graphiques de contour [42].



**CHAPITRE III**  
**CARACTÉRISATION DE LA**  
**POUDRE DE LA CAROUBE**

### 3. Introduction

La caractérisation quantitative et qualitative du support est très importante, car elle nous donne des informations indispensables à la compréhension des interactions mises en jeu dans le phénomène de la biocoagulation et la biofloculation [43].

Suivant les moyens disponibles nous avons considéré les analyses de caractérisation suivantes :

- Les fonctions de surface par la méthode de Boehm ;
- Le pH charge Zéro  $pH_{pzc}$  ;
- L'indice iode ;
- L'indice phénol ;
- L'indice du bleu de méthylène ;
- La spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier ;

#### 3.1 Identification et dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un biomatériau peuvent être réalisées par la méthode de Boehm. Le dosage de l'ensemble des groupements de surface acides et basiques correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels. Après le titrage on note le volume puis on calcule le nombre de mole des fonctions par l'équation suivante[43].

$$\text{Groupe fonctionnel } \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{(N*V)}{M} * \frac{V_{\text{initial}}}{V_{\text{final}}} \quad (3.1)$$

Avec :

$N_{\text{titr}}$ : Normalité de la solution utilisée pour le titrage direct.

$V_{\text{titr}}$ : volume de la solution utilisé pour le titrage.

$V_f$ : le volume des filtrats pris du volume de la solution (10ml).

$V_{\text{initial}}$ : volume de la solution mélangée avec le solide 50ml.

Nous avons obtenu les résultats représentés sur le tableau ci-dessus :

Tableau 3.1 : Détermination des fonctions de surface

Type de fonction	Concentration (mmol/g)
Groupement basique	0.187
Groupement acide	1.851
Groupement carboxylique	0.012
Groupement phénolique	0.163
Groupement lactonique	0.001

D'après le tableau précédent on note que la caroube est de caractère acide, car le nombre de groupement acide à la surface de caroube (1.851 mmol/g) est supérieur à celui du groupement basique (0.187 mmol/g).

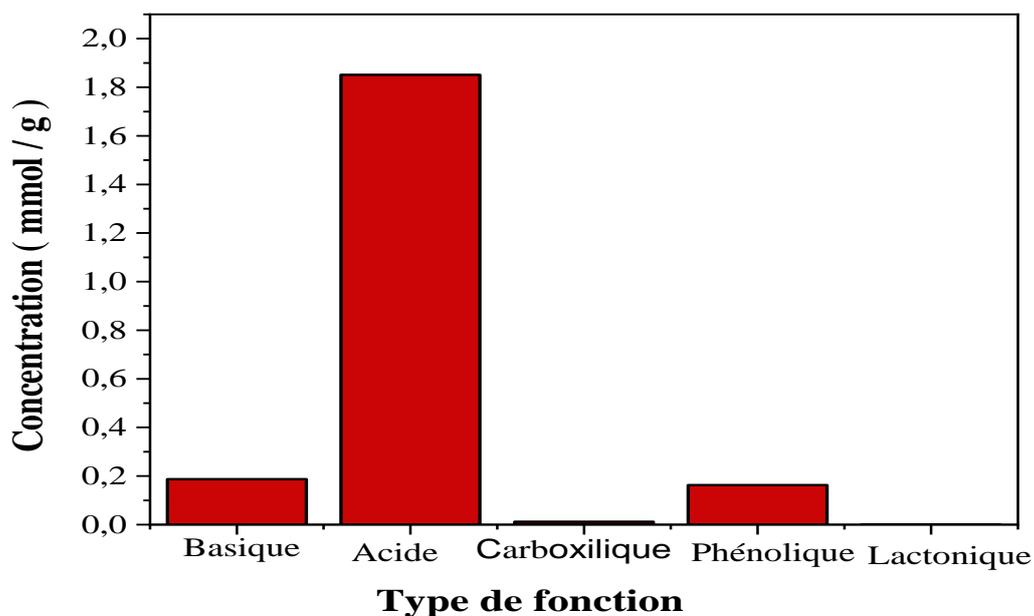


Figure 3.1: Dosage des fonctions superficielles de la caroube.

Les résultats portés sur l'histogramme (de la Figure (3.1) nous permettent de constater que les teneurs des fonctions acides sont beaucoup plus importantes que celles des fonctions basiques.

### 3.2 Détermination du pH du point de zéro charge

Les phénomènes de la biocoagulation sont régis par des facteurs multiples, parmi lesquelles les forces électrostatiques jouent un rôle important. Celles-ci dépendent bien entendu

de la charge électrique du biomatériau « biocoagulant », c'est pourquoi la détermination du point de charge zéro (PZC) est indispensable.

Le  $pH_{PZC}$  est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [43].

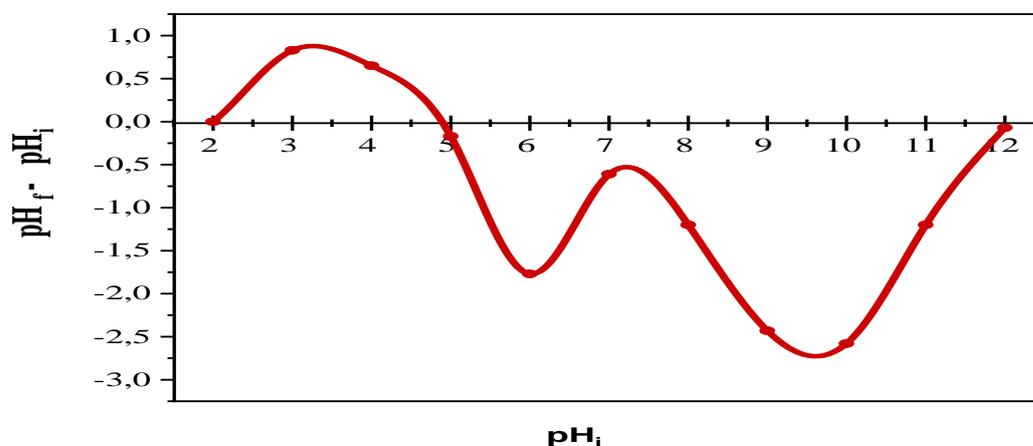
L'intersection de la courbe avec l'axe des x sur un graphe  $\Delta pH = f(pH)$  ou  $\Delta pH (pH_f - pH_i)$  qui passe par le zéro nous donne le point isoélectrique [43]. Les résultats dans le tableau suivant :

**Tableau 3.2** : Détermination du  $pH_{pzc}$

$pH_i$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$pH_f$	2	3.83	4.65	4.83	4.23	6.39	6.80	6.57	7.42	9.80	11.93
$(pH_f - pH_i)$	0	0.83	0.65	-0.17	-1.77	-0.61	-1.2	-2.43	-2.58	-1.2	-0.07

D'après cette figure le point où le  $pH_f - pH_i = 0$  est presque égale à 2 et 4.8, donc nous avons deux  $pH_{pzc}$  ce qui est avantageux par rapport au d'autres biomatériaux

- $pH_{pzc} = 2$
- $pH_{pzc} = 4.8$
- ✓ Les valeurs de  $pH < pH_{pzc}$  la surface devient chargée positivement, la concentration des ions  $H^+$  est élevée, cela entraîne normalement une diminution de l'adsorption des particules anioniques
- ✓ Les valeurs  $pH > pH_{pzc}$  génèrent une surface chargée négativement et favorise l'adsorption des particules cationiques cela est due à la force électrostatique d'attraction accrue.



**Figure 3.2** : Détermination du pH du point de charge zéro de la poudre de la caroube.

### 3.3 Indice iodique

L'indice d'iode est indicateur relatif de la porosité d'un biomatériau qui permet de mesurer le contenu des micropores d'un adsorbant. Cet indice de rétention caractérise les zones accessibles à toute particule de taille inférieure ou égale à la molécule d'iode [19].

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$I_d = \frac{(V_b - V_s)N(126.9)\left(\frac{15}{10}\right)}{m} \quad (3.2)$$

Avec :

$V_b - V_s$  : Différence du résultat de titrage de l'essai blanc et de l'essai avec la caroube en (ml) de thiosulfate de sodium (0.1 N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (N)

126.9 : la masse atomique d'iode

m : la masse de l'absorbant en (g)

D'après le calcul nous avons trouvé :

$$I_d = 333.11 \text{ mg/g}$$

On observe que notre biomatériau, est microporeux car il donne une capacité maximale de rétention en iode assez importante, et indique la capacité d'adsorption de la poudre de la caroube pour les petites molécules qui ont un diamètre égal ou inférieur du diamètre de la molécule d'iode 0,335 nm.

### 3.4 Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (BM) (en mg/g) peut être mesuré pour quantifier les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules. L'indice de bleu de méthylène est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 1 g du caroub [43]. L'indice de bleu de méthylène ou la capacité d'adsorption est calculé à l'aide de la relation ci-après :

$$Q_{BM} = \frac{(C_i - C_f)v}{m_{BM}} \quad (3.3)$$

Avec :

$C_i$  : Concentration initiale de la solution de bleu de méthylène 50 mg/l.

$C_f$  : Concentration résiduelle de la solution de bleu de méthylène

V : Volume de la solution de bleu de méthylène 50ml

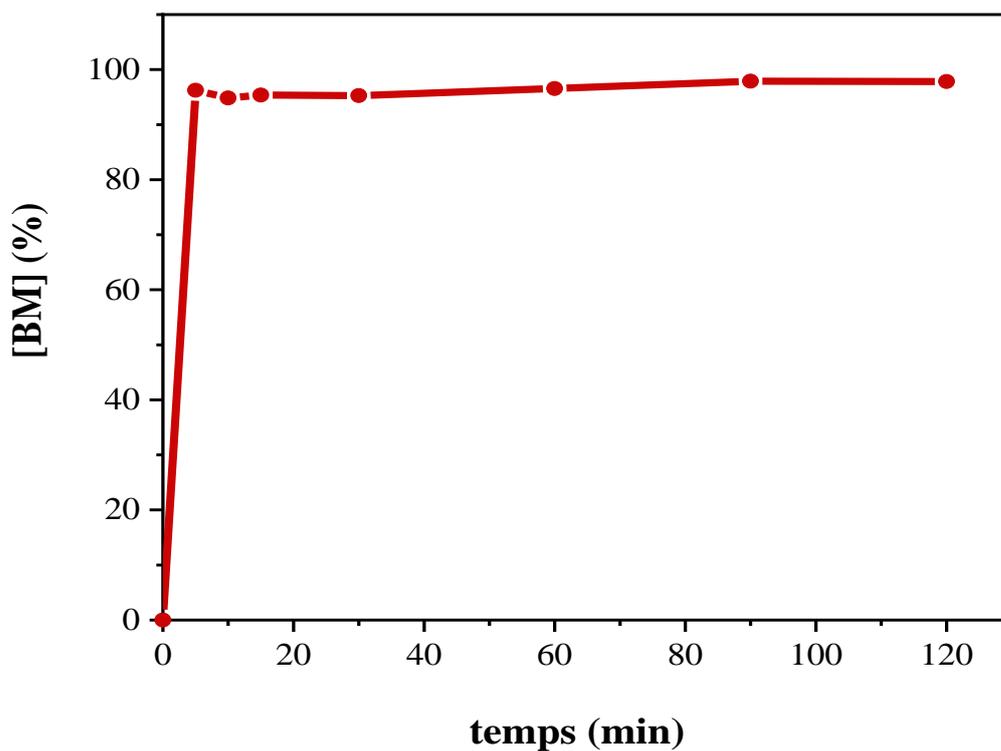
Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.3 et les figures 3.4 et 3.5.

**Tableau 3.3** : Capacité d'adsorption de bleu de méthylène

t (min)	5	10	15	30	60	90	120
ABS	0.411	0.777	0.883	0.672	0.379	0.441	0.225
[BM] (mg/l)	1.87	3.48	3.89	2.99	1.72	2	1.08
Q (mg/g)	2.40	2.32	2.30	2.35	2.41	2.39	2.44
R (%)	96.24	94.84	95.38	95.28	96.54	97.9	97.83

D'après les résultats on remarque qu'il y a une bonne rétention du bleu de méthylène par la poudre de la caroube, le rendement maximal atteint les 97.9 %, son Indice est donné par la valeur de la capacité d'équilibre :

$$I_{BM} = 2.39 \text{ mg/g}$$



**Figure 3.3** : Rendement de l'élimination du bleu de méthylène par la poudre de la caroube.

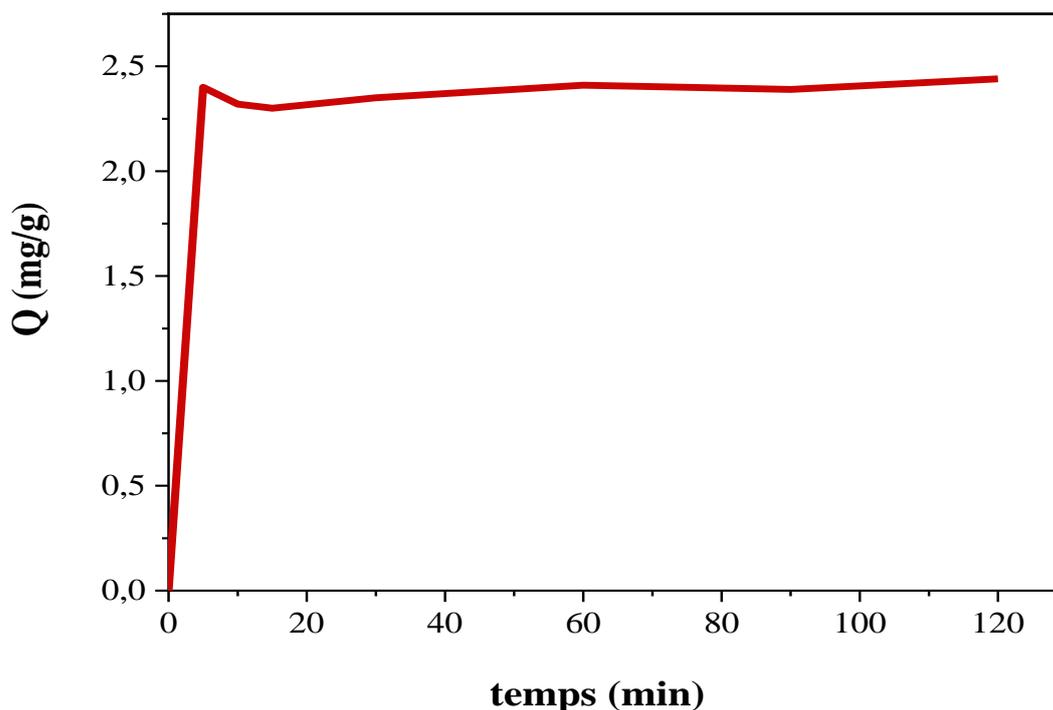


Figure 3.4 : Capacité d'adsorption du bleu de méthylène par la poudre de la caroube.

### 3.5 Indice de phénol

Ce paramètre de rétention permet d'évaluer l'existence de mésopores ou non, sur la surface du biomatériau [19]. Aussi, c'est un indice permettant de mesurer la capacité du biomatériau à adsorber des substances à faible concentration. D'après la courbe d'étalonnage, on trouve que la concentration finale du phénol égal à  $[\text{phénol}]_{\text{finale}} = 288.8 \text{ mg/L}$ .

Tableau 3.4 : Concentration du phénol résiduaire

t (min)	5	10	15	30	60	90	120
ABS	0.304	0.325	0.294	0.292	0.301	0.337	0.332
[Phénol libre] (mg / L)	209.1	223.94	201.1	200.7	216.9	232.3	228.8

Pour le cas de la poudre de la caroube :  $[\text{phénol}]_{\text{finale}} = 228.8 \text{ mg/l} > 200 \text{ mg/l}$ . Nous observons que  $[\text{phénol}]_{\text{finale}} > [\text{phénol}]_{\text{initiale}}$ , ce qui indique que la poudre de la caroube elle-même libère du phénol qui se trouvent réellement dans sa structure naturelle.

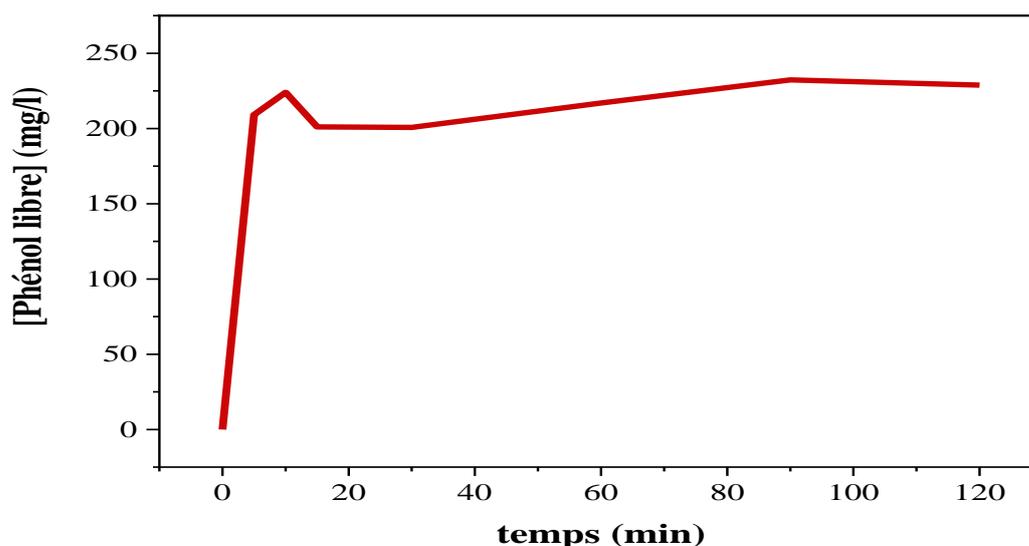
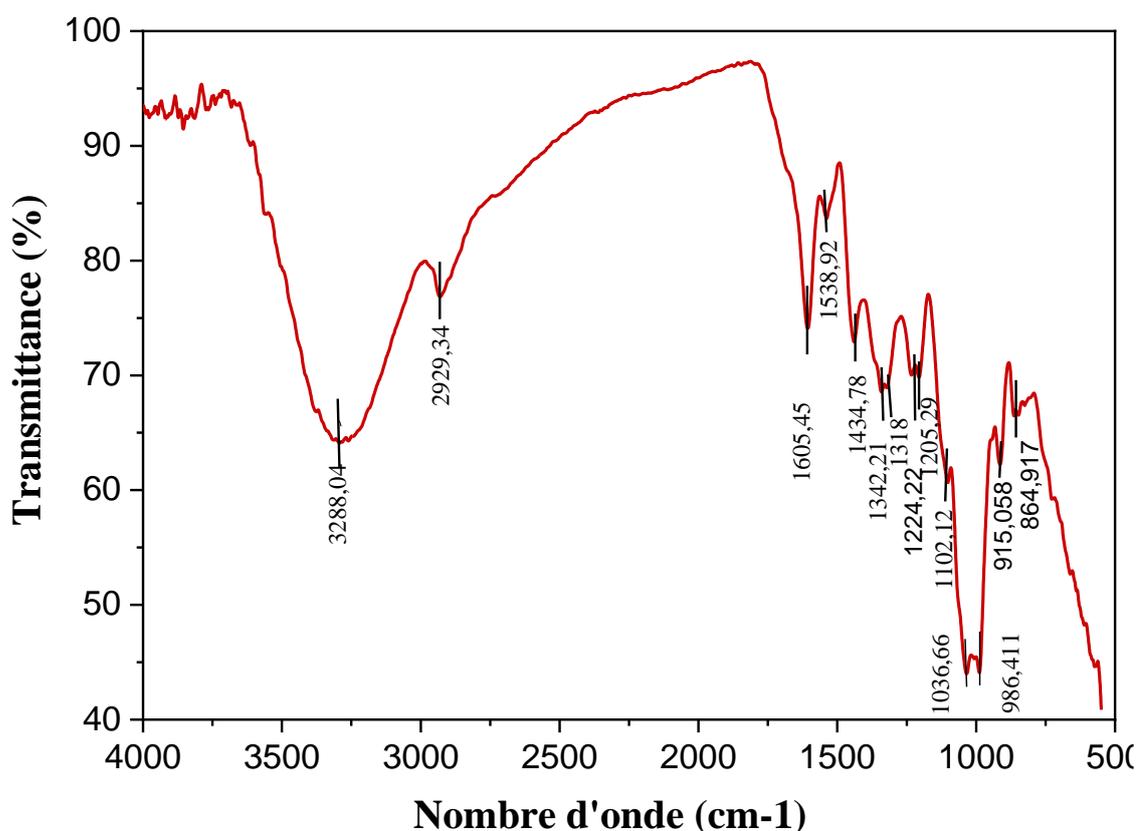


Figure 3.5 : Quantité de phénols libérés par la poudre de la caroube.

### 3.6 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge de la poudre de la caroube

Nous avons utilisé la spectroscopie IRTF afin de détecter la présence de groupes fonctionnels dans le biomatériau. La figure (3.6) montre le spectre de la poudre de la caroube ;

- 3500-3000 : présentent une bande très large relativement intense d'un pic d'environ  $3288.04\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation des liaisons OH liées aux composés phénoliques.
- Les vibrations d'élongation des C-H aliphatiques, causées par les vibrations d'élongation asymétrique de  $\text{CH}_2$  ( $\text{CSP}_3\text{-H}$ ), entraînent une bande aux environs de  $2929.24\text{cm}^{-1}$ .
- La vibration d'élongation des liaisons C=C dans un cycle aromatique est représentée par deux bandes faibles de  $1605.45\text{ cm}^{-1}$  et  $1539.92\text{ cm}^{-1}$ .
- La faible bande à  $1434.78\text{ cm}^{-1}$  est causée par la déformation du  $\text{CH}_2$  et du  $\text{CH}_3$ .
- Les deux bandes de vibration vers  $1038.66\text{ cm}^{-1}$  et  $1224.22\text{cm}^{-1}$ , sont correspondantes à la déformation des liaisons C-O.
- La présence de  $\alpha\text{-D-galactopyranose}$  et  $\beta\text{-D-mannopyranose}$  est signalée par des bandes faibles à  $915.058\text{ cm}^{-1}$  et  $864\text{ cm}^{-1}$



**Figure 3.6 :** Spectre infrarouge à transformée de Fourier de la poudre de la caroube (Car).

Par conséquent, les résultats tabulés dans le tableau (3.6) de la spectroscopie IRTF montrent clairement que la caroube possède différents groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyle, carboxylique, les polysaccharides, les phénols, les protéines et carbonyle ...etc.

**Tableau 3.5 :** Éluclation structurale IRTF de la poudre de la caroube (Car)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement	Vibration et liaison
3288.04	Alcools et phénols	O-H
2929.34	Alcanes	C-H
1605.45 et 1539.92	Aromatique	C=C
1434.78	Alcanes	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1038.66 et 986.411	Acide carboxylique et Protéines	C-O, C-N
<b>915.058 et 864</b>	<b>α-D-galactopyranose</b> <b>β-D-mannopyranose</b>	<b>O-H, O-</b>

Les glucomannanes sont constitués d'une chaîne principale de résidus d-mannopyranose sur laquelle se greffent des résidus d-galactopyranoses uniques (figure 3.7). Cette structure de base est communément admise pour tous les galactomanannes. Trois éléments vont cependant permettre d'établir leurs structures fines et ainsi de distinguer les différents types de galactomanannes : le rapport mannose/galactose, la distribution des résidus galactose le long de la chaîne de mannose et la longueur des chaînes [44].

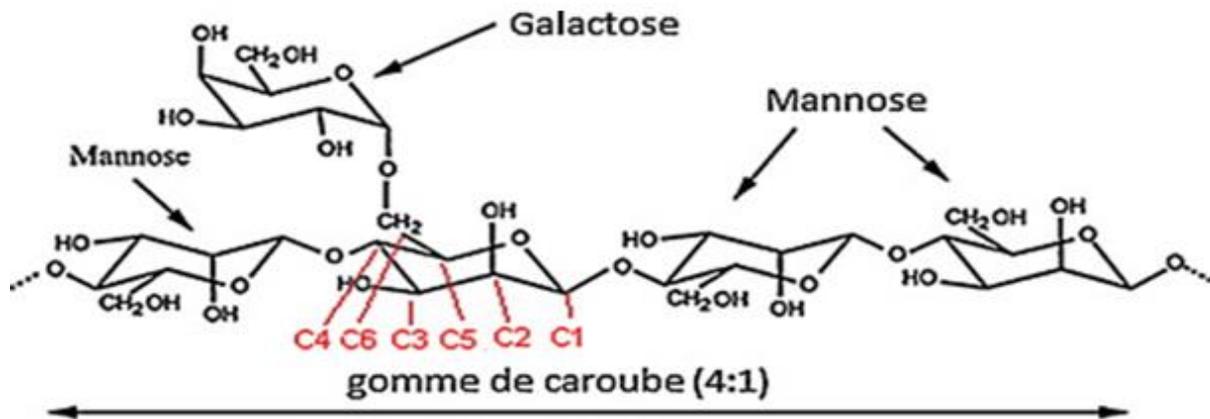


Figure 3.7 : Structure des galactomanannes de la gomme de caroube .

### Conclusion

Plusieurs caractéristiques adaptées au biomatériau sélectionné.

- Il est possible que ce biomatériau soit un biocoagulant avec des caractéristiques qui possèdent une charge variable (**positive** ou **négative**), ce qui leur permet de se **fixer** aux particules **chargées** dans le milieu réactionnel,
- Les groupes fonctionnels des biomatériaux repérés à l'aide de la spectroscopie infrarouge laissent entendre que plusieurs **interactions peuvent se produire**,
- Également L'acide **poly galacturonique** et **galactomannane** (gomme de la caroube) sont présents, ce qui nous laisse prédire que la **déstabilisation des particules** peut se produire par **adsorption et neutralisation de charge**, ainsi que par **adsorption et pontage inter particulaire**,
- La présence des **protéines** dans la poudre de la caroube peut affecter le phénomène étudié par leur **charges** ou **structures**,
- Le caractère **adsorbant** du biocoagulant confirmé par les indices déjà déterminés nous conduit à impliquer le phénomène de la **biosorption** comme un **sous processus** de la **biocoagulation**



**CHAPITRE IV**  
**RÉSULTAS ET DISCUSSION**

## 4. Introduction

Nos travaux expérimentaux ont été effectués au niveau du laboratoire pédagogique de la faculté du génie de procédés, université SALAH BOUBNIDER, Constantine 3. L'objectif de ce chapitre est de tester le pouvoir épuratoire à éliminer deux colorants anioniques : rouge Congo  $[RC]_0 = 30 \text{ mg/L}$  et méthyl orange  $[MO]_0 = 10 \text{ mg/L}$  par le phénomène de la biocoagulation / biofloculation en solution synthétique assimilée à un rejet réel.

Ce chapitre est réparti en trois parties distinctes à savoir ;

**Partie A** : L'élimination du Rouge Congo (RC) par le sulfate d'aluminium,

**Partie B** : La réduction du Rouge Congo (RC) par la poudre de la caroube,

**Partie C** : La décoloration du Méthyle Orange (MO) par la poudre de la caroube.

### 4.1 Etude préliminaire du pouvoir épuratoire du rouge Congo par coagulation/floculation

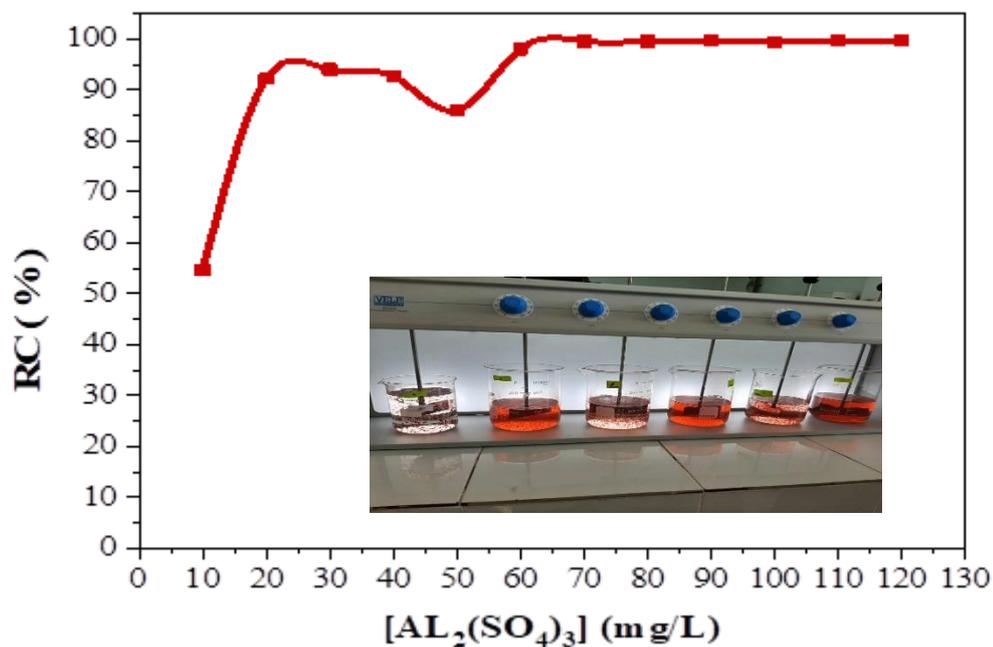
Le dosage du coagulant et le pH sont des facteurs extrêmement essentiels qui affectent le processus de la coagulation car un surdosage ou un dosage insuffisant peut entraîner une mauvaise efficacité du traitement, pour cela plusieurs expériences de coagulation floculation ont été réalisées sur le jar test, en utilisant du :

- Le sulfate d'aluminium ( $Al_2(SO_4)_3$ ) : coagulant,
- La poudre de la caroube : biocoagulant,
- Le polymère industriel : flocculant.

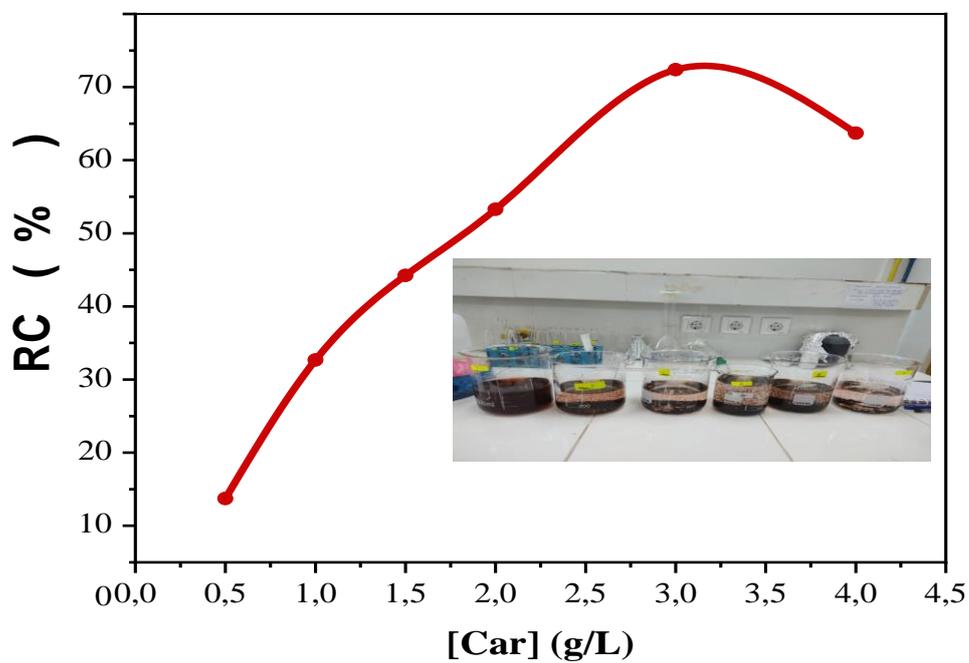
Cette partie vise à identifier le domaine d'étude et la capacité épuratoire des deux coagulants.

#### 4.1.1 Effet de la dose de la poudre de la caroube et ( $Al_2(SO_4)_3$ )

Des tests ont été menés en variant la dose de sulfate d'aluminium de 10 mg/L à 120 mg/L, et de la poudre de la caroube de 0.5 g/L à 4 g/L à un pH constant de 6. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (4.1).



(a)



(b)

Figure 4.1 : Effet de la dose de  $(Al_2(SO_4)_3)$  (a) et la poudre de la caroube (b).

Conditions :  $pH_0 = 6$ ,  $Condo_0 = 24,9 \mu S$ ,  $T_0 = 16,9 \text{ }^\circ C$ ,  $[RC]_0 = 30 \text{ mg/L}$

Selon les résultats présentés dans la figure (4.1) on remarque qu'une dose de 60 mg/L du sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3$  est capable d'éliminer 99.75 % du colorant figure (4.1.(a)), tandis que , pour la poudre de la caroube 3 g/L peut retenir jusqu'à 62,38 % figure (4.1.(b)).

#### 4.1.2 Effet du pH

Pour pouvoir évaluer et déterminer le domaine d'étude du pH nous avons réalisé plusieurs tests en variant les valeurs initiales du pH de la solution par le NaOH 1 M et le HCl 1 M afin d'avoir un intervalle de 2 à 12, avec une masse de coagulant conventionnel fixée à 60 mg/L et une masse de biocoagulant de 3 g/L.

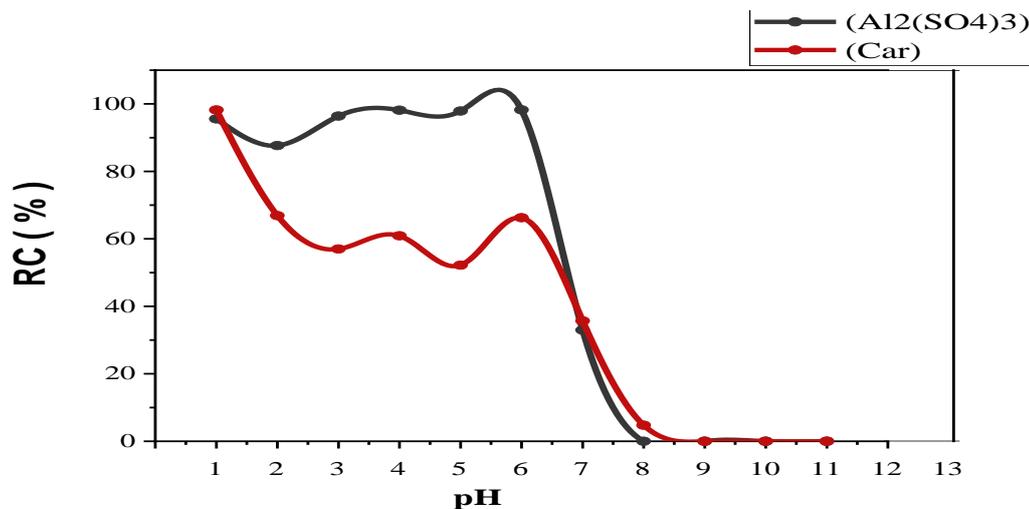


Figure 4.2: Effet du pH.

Condition :  $[RC]_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $Condo = 24,7 \mu S$ ,  $T_0 = 17,5^\circ C$ ,  $[Car] = 4 \text{ g/L}$ ,  $[Al_2(SO_4)_3] = 60 \text{ mg/L}$

Au regard de nos résultats de la figure (4.2) des bons rendements d'élimination du colorant dans la gamme de pH entre 2 et 8 aussi bien pour le coagulant chimique  $(Al_2(SO_4)_3)$  que celui du la caroube. Puis une diminution est apparue là où la valeur des deux rendements s'annule au-delà du pH 9 Le rendement maximale de  $(Al_2(SO_4)_3)$  est de 98,24 % à pH = 7 , et le rendement max de la poudre de la caroube est de 98,2 % à pH = 2.

D'après cette étude préliminaire, nous pouvant déterminer l'espace expérimentale du plan d'expérience choisi ; les domaines seront comme suit :

- La dose du coagulant conventionnel  $[Al_2(SO_4)_3] = [10-120] \text{ mg/L}$ ,
- La dose du biocoagulant  $[Car] = [0.5-4] \text{ g/L}$ ,
- Le pH initia de la solution  $[2-12]$
- La dose du flocculant industrielle  $[polymère] = [10-50] \text{ mg/L}$

## Partie A

## L'élimination du Rouge Congo (RC) par le sulfate d'aluminium

Cette partie a pour but la comparaison de la performance du traitement par un coagulant doyen, à savoir le sulfate d'aluminium avec le nouveau procédé en utilisant la poudre de la caroube autant qu'un biomatériau.

#### 4.2 Application d'un plan CFC pour le traitement du Rouge Congo par le sulfate d'aluminium

La méthodologie des surfaces de réponse MSR basée sur le plan composite à face centré (CFC) est utilisé comme un outil efficace pour l'analyse et l'optimisation du procédé et l'obtention des modèles mathématiques avec un nombre d'essais expérimentaux réduit.

Le nombre total d'expériences requises pour cette étude est 20 ; soit : 8 essais d'un plan factoriel complet, 6 essais au centre du domaine d'étude et 6 essais du plan en étoile avec une distance  $\alpha = 1$ . Toutes les analyses statistiques ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB (version 16).

##### 4.2.1 Domaine d'étude de l'élimination du Rouge Congo par le sulfate d'aluminium

L'étude préliminaire nous a permis de fixer le domaine expérimental ; niveau haut et niveau bas. Le tableau (4.1) regroupe les gammes et les valeurs (réelles et codées) obtenues pour la conception de notre matrice expérimentale du plan CFC des trois paramètres choisis :

**Tableau 4.1:** Domaine d'étude de l'élimination du RC par le sulfate d'aluminium

Variable	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (mg/L)	10	65	120
pH	2	7	12
[Polymère] (mg/l)	10	30	50

##### 4.2.2 Conception de plan CFC de l'élimination du rouge Congo par le sulfate d'aluminium

Les 20 expériences ont été réalisées en faisant varier les trois variables selon la matrice qui représente le rendement en valeur expérimentale et prédite de la réduction de la concentration du RC.

Tableau 4.2 : Matrice expérimentale de l'élimination du RC par le sulfate d'aluminium

Essais	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] (mg/L)	pH	[Polymère] (mg/L)	RC (%)		[RC] <sub>finale</sub> (mg/L)
				Exp	Prédit	Exp
1	10	2	10	40.18	43.211	18.29
2	10	12	10	0.555	-1.902	30.41
3	120	2	10	93.66	91.25	1.93
4	120	12	10	16	19.04	25.68
5	10	2	50	93.36	90.66	2.03
6	10	12	50	11.31	14.063	27.12
7	120	2	50	99.8	98	0.06
8	120	12	50	1.58	-1.107	29.82
9	65	2	30	77	76.273	7.08
10	65	12	30	2.515	1.865	30.03
11	10	7	30	72.19	71.55	8.42
12	120	7	30	88.74	87.99	3.41
13	65	7	10	15.2	13.98	25.69
14	65	7	50	27.8	27.63	22.24
15	65	7	30	47	47.465	15.68
16	65	7	30	47.01	47.465	15.69
17	65	7	30	47.01	47.465	15.69
18	65	7	30	47.00	47.465	15.68
19	65	7	30	47.01	47.465	15.69
20	65	7	30	47.002	47.465	15.69

#### 4.2.3 Analyse du procédé de l'élimination du rouge Congo par le sulfate d'aluminium

La méthodologie de surface de réponse a été appliquée pour développer une équation polynomiale du 2<sup>ème</sup> ordre et trouvé une relation entre les paramètres de sortie RC (%) et les paramètres d'entrée [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], pH et [polymère].

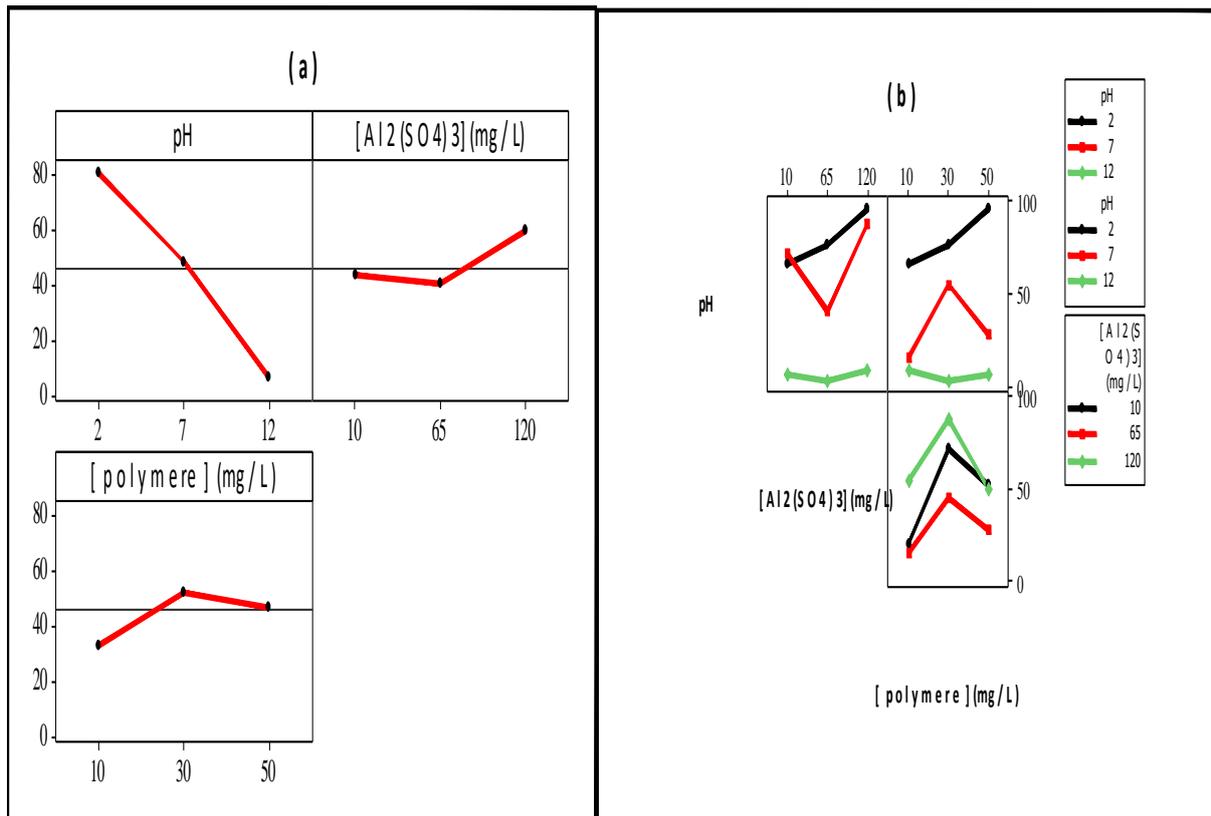
#### 4.2.4 Le modèle polynomial de l'élimination du rouge Congo RC (%)

La réalisation de la matrice du plan CFC présentée dans le tableau (4.2) nous a fourni le modèle mathématique suivant :

$$\begin{aligned}
 \text{RC}(\%) = & 47.465 + 8.219[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] - 37.204\text{pH} + 6.826[\text{polymere}] + \\
 & 32.312 [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]^2 - 8.396\text{pH}^2 - 26.653[\text{polymere}]^2 - 6.775[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] * \\
 & \text{pH} - 7.872\text{pH} * [\text{polymere}] - 9.028[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] * [\text{polymere}] \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

#### 4.2.5 Effets des facteurs principaux et de l'interaction de la réduction du rouge Congo par le sulfate d'aluminium

Ce type de graphe représente l'intensité de la variation de la réponse en fonction de nos paramètres. La figure (4.3(a)) montre que le pH est le facteur principal le plus significatif, par contre la dose du coagulant et la dose du polymère sont moins significatifs sur le procédé de la coagulation/floculation. Sur la figure (4.3 (b)), l'effet de l'interaction des paramètres étudiés sur le phénomène s'avère faible.



**Figure 4. 3 :** Diagramme des effets principaux (a) et des effets de l'interaction (b) de la réduction du RC par le  $Al_2(SO_4)_3$ .

#### 4.2.6 Analyse de la variance « ANOVA » de l'élimination du Rouge Congo par le sulfate d'aluminium

Dans l'ensemble, l'analyse de la variance ANOVA, est recommandée pour examiner l'efficacité et la signification du modèle obtenu. Les valeurs de F du modèle obtenues à l'aide du logiciel Minitab 16 sont comparées avec la valeur critique de F répertoriée dans la table de Fischer-Snedecor pour deux degrés de liberté ( $\nu_1, \nu_2$ ) et un risque de 5 %  $F(9,10, 0.05)$ . Pour être significatives, les valeurs de F du système étudié devraient être supérieures à la valeur de F critique. La valeur obtenue de F est de 771,1, Cette valeur est nettement supérieure à celle de

$F_{critique}$  égal à 1.96 qui correspond à un niveau de risque de 5 %. Cela confirme clairement l'adéquation du modèle. La valeur de probabilité est fortement faible ( $p < 0.05$ ) indiquant aussi que tous les termes sont significatifs dans tous le modèle.

**Tableau 4.3** : ANOVA du modèle quadratique du traitement du RC par le  $Al_2(SO_4)_3$

Source	DDL	Somme des carrées	Moyenne des Carrées	F	P
Liaison	9	14982.9	4994.4	771.20	0.000
Résidus	10	64.8	6.5		0.000
Total	19	20235			

$$R^2 = 99,68 \% \text{ et } R^2_{adj} = 99,39 \%$$

Les modèles sont validés du point de vue statistique et ils donnent une bonne prédiction des données expérimentales, avec une valeur appréciable du coefficient de régression du rendement de la réduction du RC,  $R^2$  qui est de **0,996**. Cette dernière indique que seulement 0.4 % de l'écart des données ne peut pas être expliqué par le modèle polynomial développé. Aussi, la valeur de  $R^2_{ajusté}$  est en accord avec les statistiques ajustées ( $R^2_{ajusté} = 0,994$ ), ce qui implique que les termes significatifs ont été inclusifs dans le développement du modèle quadratique.

#### Test de student

Pour vérifier et confirmer la signification de chacun des coefficients, il est recommandé d'utiliser la valeur de p ou le test de Student comme outil afin de comprendre le motif d'interaction mutuelle entre les facteurs. Plus la valeur de t est grande et plus la valeur de p est petite, plus le coefficient correspondant est significatif. Le tableau (4.4) regroupe les valeurs des coefficients en terme réel est les valeurs de terme critique.

**Tableau 4.4** : Test de Student pour le traitement du RC

Variable	Coefficients	t <sub>i</sub>	Résultat
Constante	47.465	54.255	Significatif
pH	-37.204	-46.231	Significatif
$[Al_2(SO_4)_3]$	8.219	10.213	Significatif
[Polymère]	6.826	8.483	Significatif
pH*pH	-8.396	-5.471	Significatif
$[Al_2(SO_4)_3]*[Al_2(SO_4)_3]$	32.312	21.056	Significatif
[Polymère]*[polymère]	-26.653	-17.368	Significatif
pH* $[Al_2(SO_4)_3]$	-6.775	-7.531	Significatif

pH*[polymère]	-7.872	-8.749	<b>Significatif</b>
[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]*[polymère]	-9.028	-10.034	<b>Significatif</b>

D'après la table de Student la valeur de  $t_{\text{critique}}$  est déterminée en fonction des valeurs de  $\alpha$  et  $\nu$  avec ( $\nu = n-p = 10$ ) degré de liberté. Pour un risque  $\alpha = 5\%$ , la valeur de  $t_{\text{critique}}$  (**10,0.05**) = **1.83**.

Si :  $|t| \geq 1.83$  L'effet est **significatif** ;

$|t| < 1.83 \rightarrow$  L'effet n'est **pas significatif**.

D'après le test de Student, tous les paramètres sont significatifs.

#### 4.2.7 Optimisation du procédé de la réduction du RC par le sulfate d'aluminium

Il est essentiel de mener une étude d'optimisation afin de déterminer les conditions de fonctionnement optimales pour toute objective fixée, car les facteurs élaborés n'ont pas le même impact sur les réponses considérées. Grâce à l'utilisation de plans d'expérience, il est possible de se fixer plusieurs objectifs et de mener différentes expériences numériques, en ajustant à chaque fois les objectifs à atteindre. Nous cherchons à optimiser l'élimination du colorant. Dans la figure (4.4), Minitab Optimizer a présenté les résultats de l'optimisation mono-objective de la conception CCF considérée.

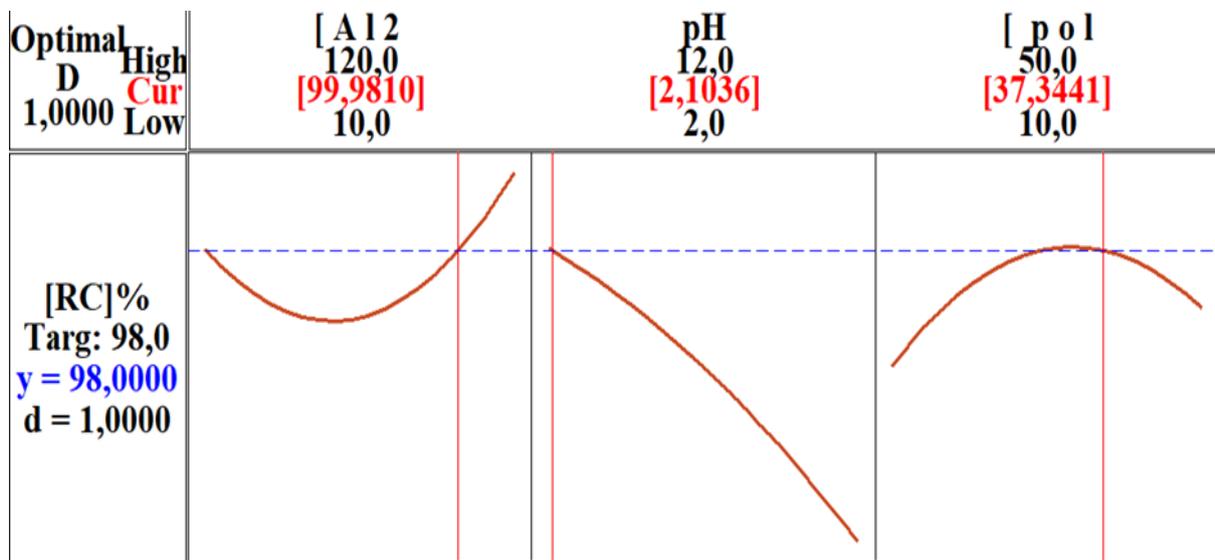


Figure 4.4 : Optimisation mono-objective du traitement du RC par sulfate d'aluminium.

D'après la figure (4.4), bien qu'un traitement de performance ait été réalisé, il est intéressant de remarquer que la condition d'optimisation pour l'efficacité d'élimination du RC

est de **98 (%)**, avec une désirabilité de 1 ( $d = 1$ ). On a utilisé une quantité de poudre de sulfate d'aluminium de **100 mg/L**, avec un pH de **2** et une dose de polymère **37mg/L**.

#### 4.2.8 Test de confirmation des conditions optimales du traitement du RC

**Tableau 4.5** : Test de confirmation du traitement du rejet du RC par le sulfate d'aluminium

	[AL <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	pH	[Polymère]	Valeur prédite	Valeur Exp	e
RC (%)	<b>100</b> (mg/L)	<b>2</b>	<b>37</b> (mg/L)	<b>98</b> <b>De 30-0.6</b>	<b>99</b> <b>De 30-0.3</b>	<b>1</b>

Des expériences de validation ont été réalisées afin de vérifier l'exactitude de modèle de régression obtenus dans les conditions optimales. Les tests ont été réalisés en trois fois et la valeur moyenne a été déterminée. Il est clair que le modèle est valide en comparant les valeurs réelles aux valeurs prédites présentées dans le tableau (4.5).

#### 4.2.9 Analyse du procédé et mécanisme de la biocoagulation/ biofloculation du MO

La représentation géométrique du rendement de la réduction du Rouge Congo (RC (%)) en fonction de la dose du coagulant et le pH pour des valeurs constantes de la dose du floculant de 30 mg/L, est indiquée dans la figure (4.5(a) et (b)). L'augmentation du pH agit beaucoup plus sur la réduction du RC. Ceci diminue et arrive à atteindre moins de **20 %** a pH supérieur de ( $\text{pH} \geq 9$ ). Par contre si la valeur de la dose du sulfate d'aluminium augmente, une faible augmentation du rendement de l'élimination est enregistrée, ce qui confirme la faible signification de la dose du coagulant sur le rendement de l'élimination.

L'augmentation de la dose du floculant (polymère) affecte sur la réduction du RC en solution de la même manière que la dose du coagulant Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ((figures (4.6 (a) et (4.7(b)) où un effet d'interaction apparait ; cela reflète le rôle de chacun des deux dans le phénomène de la coagulation/floculation. Pour une dose de 20 mg/L du coagulant et 30 mg/L du floculant, le rendement de l'élimination atteint les 80 %.

La figure (4.7 (a) et (b)) représente l'effet de la variation du pH et de la dose du floculant sur la réduction du RC à une dose du coagulant fixe de (65 mg/L) le pH varie indépendamment avec le floculant cela conduit à confirmer que le pH n'affecte pas sur le polymère autant que floculant. Lorsque : pH= 8, le rendement est dans la gamme R= 40-60 % pour toutes les doses du floculant

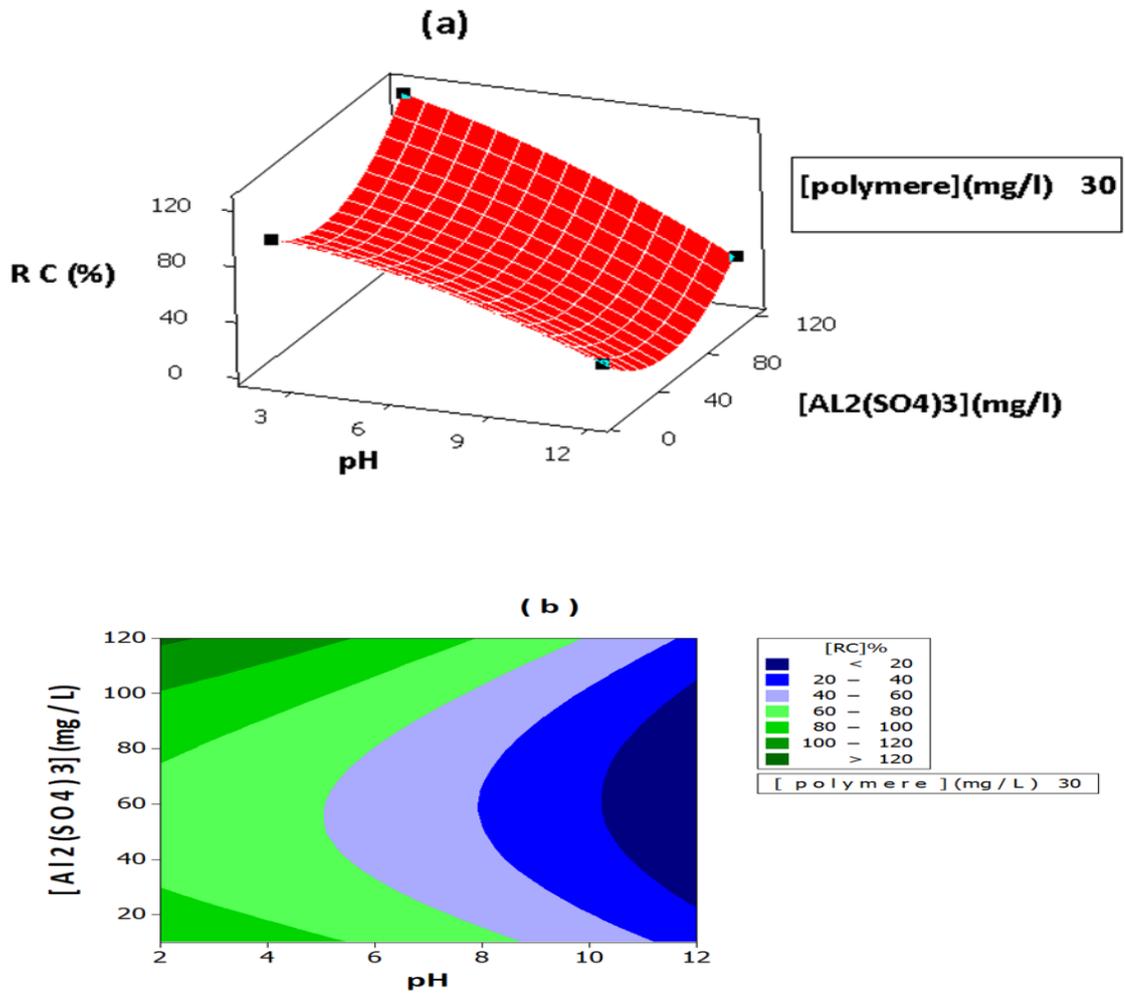
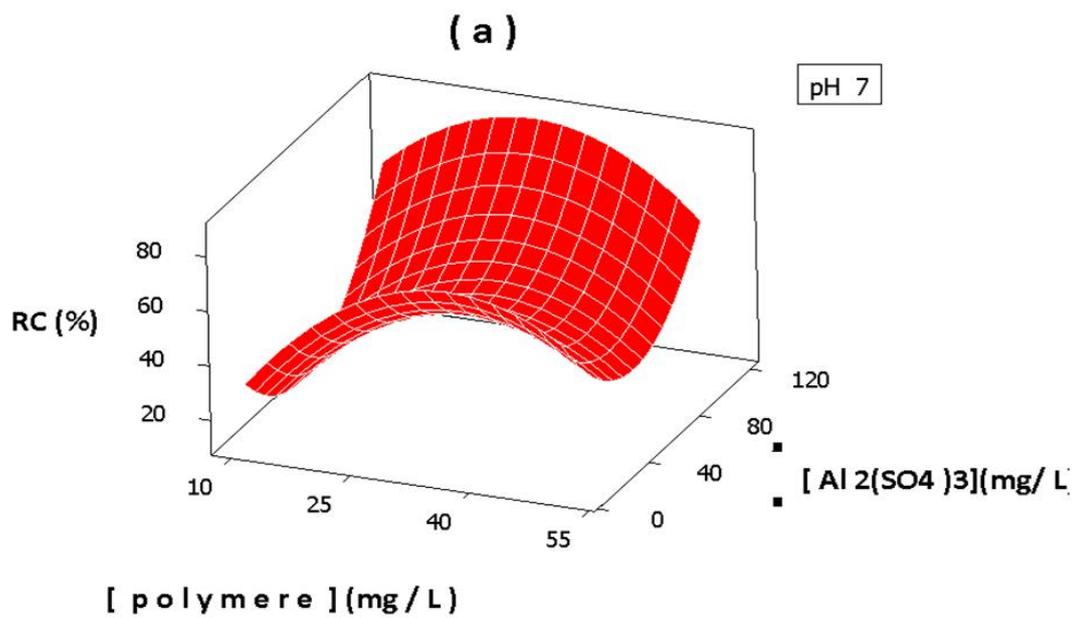


Figure 4.5 : (a) Surface de réponse et (b) contour de l'élimination de RC (%) en fonction du pH et [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]



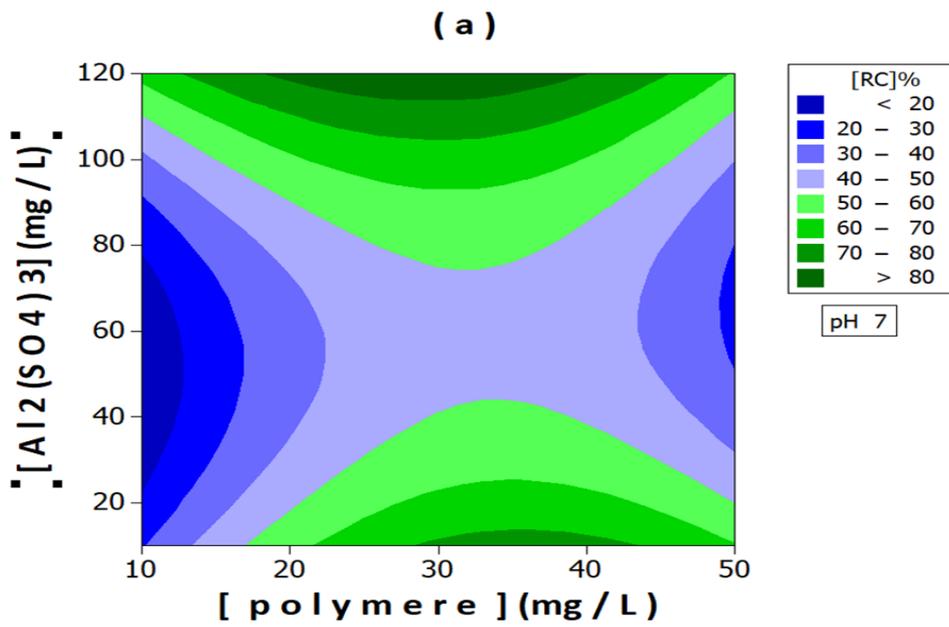
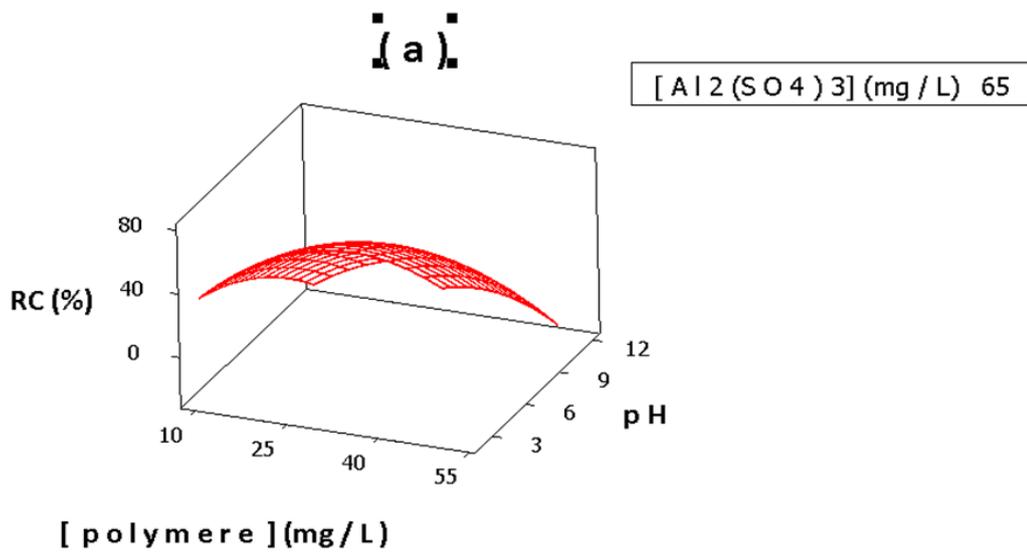
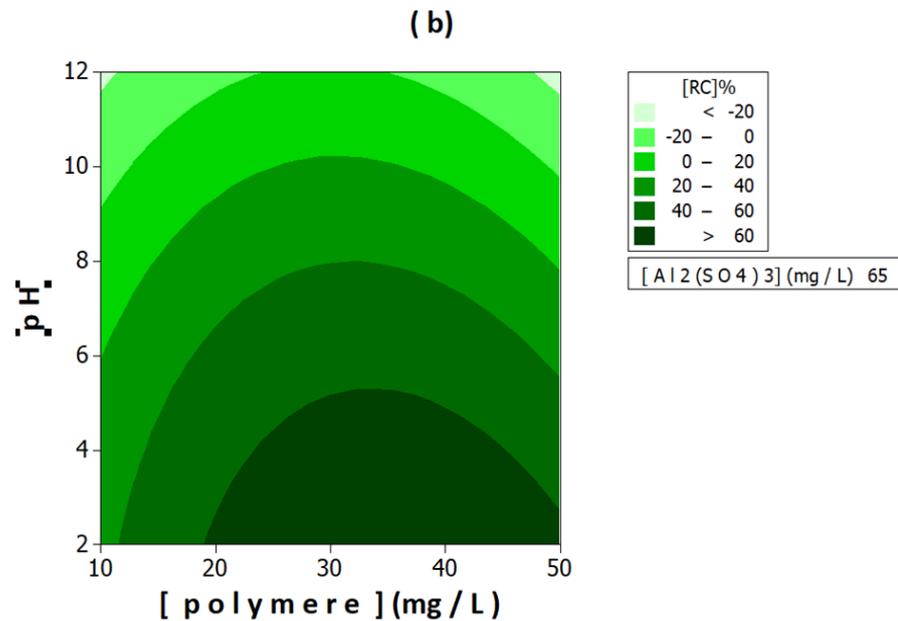


Figure 4.6 : ( a) Surface de réponse et (b) contour de l'élimination de RC (%) en fonction de [polymère] et [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].





**Figure 4.7 :** (a) Surface de réponse et (b) contour de l'élimination de RC (%) en fonction de [polymère] et pH.

A la lumière de ces résultats, le pH joue un rôle important dans la performance du processus de coagulation du colorant, car il pourrait affecter la spécialisation du coagulant et le comportement d'hydrolyse du colorant [45]. Nos résultats sont probants. À un pH compris entre 2 et 6, les meilleures performances en termes d'élimination du colorant ont été obtenues. Cette plage de pH correspond à la région où prédominent les espèces  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{2+}$  chargées positivement, et les espèces  $\text{Al}(\text{OH})_3$  insolubles (le diagramme d'hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH a également été proposé dans (figure 4.8)). Dans cette condition, le milieu de coagulation est acide, il renforce encore l'environnement chargé positivement en augmentant la densité de charges positives ( $\text{H}^+$ ) autour des hydrolysats de coagulants. La neutralisation de la charge et la réaction complexe entre le coagulant SA et les composés organiques dissociés du CR dominant le mécanisme de coagulation [46]. Ce mécanisme confirme que la précipitation des complexes SA-CR insolubles sera produite.

À  $\text{pH} > 6$ , l'efficacité d'élimination du colorant a diminué, ce qui pourrait être dû à la formation de composés solubles d'ions aluminium. A ce stade, l'alcalinisation du milieu est évidemment défavorable dans le cas d'un traitement de l'aluminium. Cela est probablement dû à la présence d'espèces chargées négativement, telles que  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (figure 4.8), qui réduisent leur attirance pour les composés organiques anioniques.

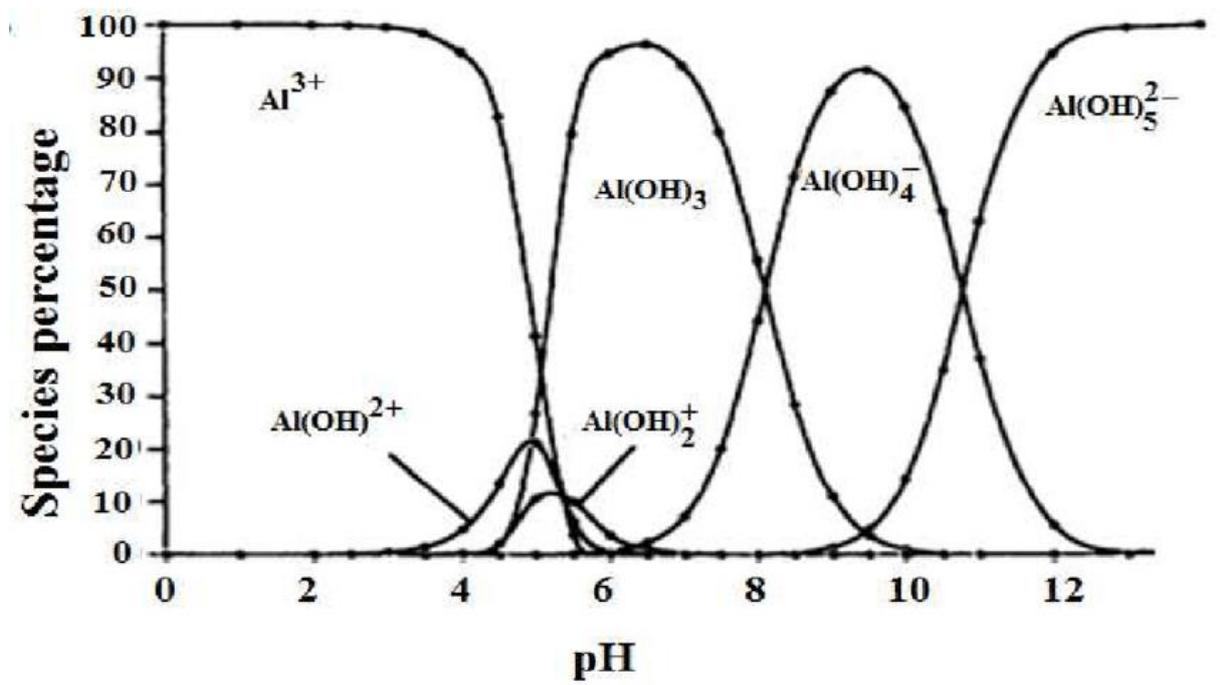


Figure 4.8 : Répartition des espèces d'hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH.

Nos résultats peuvent être confirmés par les travaux de certains chercheurs : Mahesh et al[47]. ont mentionné que les éliminations maximales de couleur de 68 %, 67 % et 64 % ont été obtenues à pH 3. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature, le pH optimal, auquel l'élimination maximale du rouge Congo s'est produit, était environ 4 et 5 pour le chlorure de polyaluminium (PACl) et l'aluminium, respectivement [48].

## Partie B

### La réduction du Rouge Congo (RC) par la poudre de la caroube

Dans cette partie, nous allons présenter l'étude du traitement du rejet assimilé à un rejet réel (RC) par le phénomène de la biocoagulation/biofloculation.

#### 4.3 Application d'un plan CFC pour le traitement du Rouge Congo par biocoagulation/biofloculation

La méthodologie des plans d'expériences du type composite centré à deux variables a été employée pour optimiser le phénomène de la biocoagulation/biofloculation et aussi pour la modélisation en décrivant les variations de la fonction réponse Y relative aux valeurs de k facteurs. Deux variables quantifiables, principales influençant la réduction de deux colorants organiques ; à savoir ; le rouge Congo (RC) et le méthyle orange (MO) ont été sélectionnées :

- La dose du biocoagulant qui est la poudre de la caroube (Car) en (g/L))
- La valeur initiale du pH

Le nombre total d'expériences requises pour cette étude est 13 essais soit ; 4 essais d'un plan factoriel complet, 5 essais au centre du domaine d'étude et 4 essais du plan en étoile avec une distance  $\alpha = 1$ .

Dans le cas du rouge Congo deux réponses ont été suivies, le rendement de la réduction du colorant (RC (%)) et le rendement de l'élimination de la DCO (DCO (%)) comme c'est schématisé dans la figure (4.11).

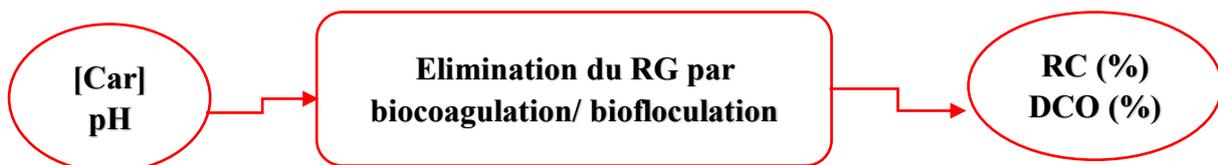


Figure 4.9 : Présentation du système d'étude pour le RC.

Pour le cas du méthyle orange, seulement le rendement de la diminution du colorant a été suivis (MO (%)).

#### 4.3.1 Domaine d'étude du traitement du Rouge Congo par la caroube

Les gammes et les valeurs (réelles et codées) obtenues pour la conception de notre matrice expérimentale (PEX) des deux paramètres choisis : pH, dose de biocoagulant.

**Tableau 4.6 :** Domaine d'étude de l'élimination de RC par la poudre de la caroube

Paramètre	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
[Car] (g/L)	0.5	2.25	4
pH	2	6	10

#### 4.3.2 Conception de plan CFC de l'élimination du Rouge Congo par la poudre de la caroube

Les 13 expériences ont été réalisées en faisant varier les deux variables selon le tableau de La matrice (CFC) qui représente le rendement en valeur expérimentale et prédite des rendements de la réduction de la concentration du RC et la DCO.

**Tableau 4.7:** Matrice expérimentale de l'élimination du RC et DCO par la poudre de la caroube

Essais	[Car] g/L	Ph	RC (%) Exp	DCO (%) Exp	RC (%) Prédite	DCO (%) Prédite
1	0.5	2	90.91	63.63	90.66	67.75
2	0.5	10	38.82	45.45	39.04	49.52
3	4	2	93.13	90.9	96.22	87.19
4	4	10	37.66	50	41.22	46.24
5	2.25	2	87.72	81.81	84.87	81.38
6	2.25	10	35.35	52.10	31.56	51.78
7	0.5	6	52.69	95.45	52.711	87.24
8	4	6	63.23	87.87	56.57	95.92
9	2.25	6	44.96	90.9	46.076	95.19
10	2.25	6	44.7	90	46.076	95.19
11	2.25	6	44.72	98.11	46.076	95.19
12	2.25	6	44.79	97.5	46.076	95.19
13	2.25	6	44.58	98.7	46.076	95.19

#### 4.3.3 Analyse du procédé de l'élimination du rouge Congo par la poudre de la caroube

La méthodologie de surface de réponse a été appliqué pour développer une équation polynomiale du 2<sup>ème</sup> ordre.

#### 4.3.4 Modèle polynomial de l'élimination du rouge Congo RC (%) et la DCO (%)

Les modèles de régression en termes réels de l'élimination du colorant et la DCO sont développés dans les équations suivantes :

$$RC (\%) = 46.0762 + 1.933[car] - 26.655pH + 8.5683[car]^2 + 12.1433pH^2 - 0.845[car] * pH \quad (4.2)$$

$$DCO (\%) = 95.191 + 4.04[car] - 14.798pH - 3.902[car] - 28.607pH^2 - 5.68[car] * pH \tag{4.3}$$

### 4.3.5 Effets des facteurs principaux et des interactions de la réduction du rouge Congo et la DCO par la poudre de la caroube

D’après les diagrammes des effets principaux présentés dans les figures (4.10(a) et (b)), seul le pH qui a un effet très significatif sur les deux réponses étudiées (RC%) et la DCO (%). Contrairement, la dose du biocoagulant a un effet très faible sur l’élimination de la pollution organique aqueuse.

A L’observation des diagrammes de la figure (4.11(a) et (b)), on observé que les deux paramètres ont un faible effet d’interaction dans le cas du rendement de la diminution du colorant, tandis que pour l’abattement de la DCO (%) un fort effet d’interaction bien apparent dans le niveau (-1) et le niveau 0.

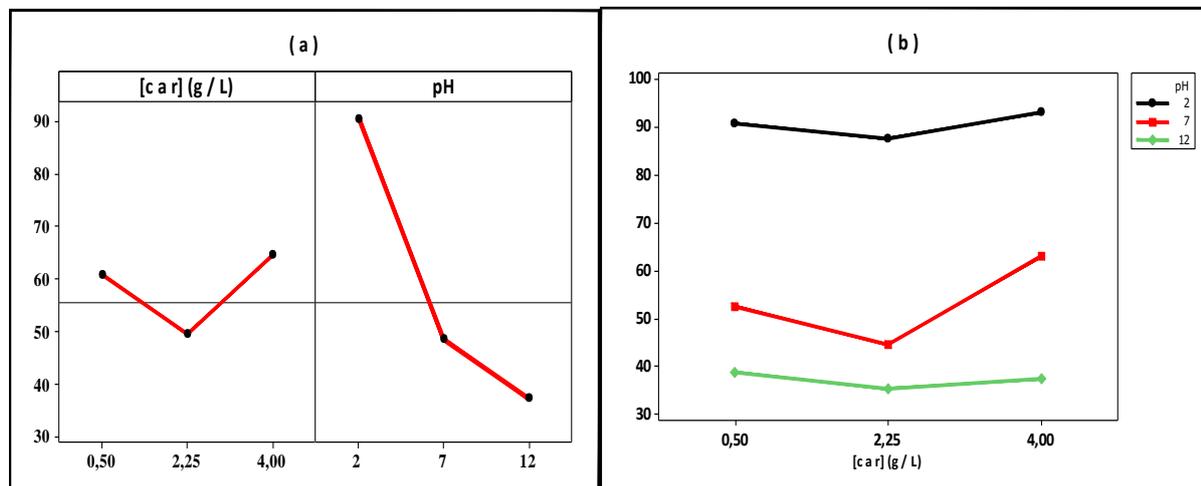
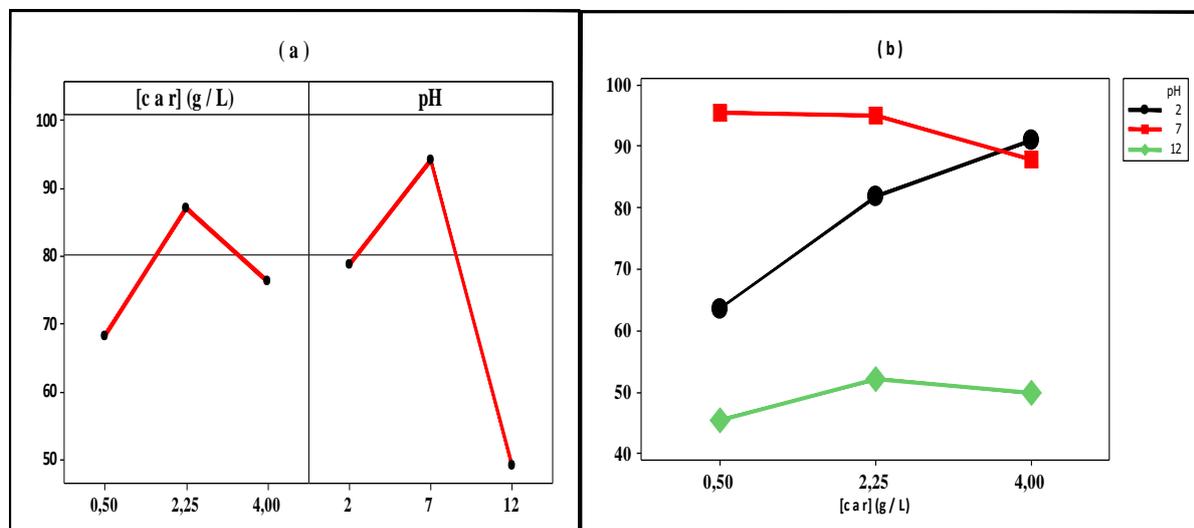


Figure 4.10 : (a) Diagramme des effets principaux et (b) Effets des interactions du RC (%) par la poudre de la caroube.



**Figure 4.11** : (a) Diagramme des effets principaux et (b) effets des interactions de la DCO (%) par la poudre de la caroube.

#### 4.3.6 Analyse de la variance « ANOVA » du traitement du Rouge Congo par la poudre de la caroube

Les tableaux (4.8) et (4.9) regroupe les paramètres statistiques fournis par l'analyse ANOVA pour les rendements d'élimination du RC et de la DCO.

D'après les deux tableaux ci-dessous, Le modèle ajusté obtenu est un bon prédicateur des résultats expérimentaux lorsque la valeur F est supérieure à la valeur tabulée critique  $F_{(5,7,0.05)}$  et qui est égale à **2.19**. Les deux modèles ajustés ont des valeurs de F de :

- $F_{RC} (\%) = 153,21, p = 0.000,$
- $F_{DCO} (\%) = 19,29, p = 0.001.$

La valeur de probabilité est fortement faible ( $P < 0.05$ ) indiquant aussi que les termes sont significatifs dans tous les modèles.

**Tableau 4.8** : ANOVA des modèles quadratiques du traitement du RC

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des Carrés	F	P
Liaison	5	4285.36	2142,68	153,21	0.000
Résidus	7	97.9	13,99		
Total	12	5355.83			

$$R^2=98.17 \% \text{ et } R^2_{\text{adj}} = 96.87 \%$$

**Tableau 4.9** : ANOVA des modèles quadratiques du traitement du DCO

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	P
Liaison	5	1411,87	705,94	19,29	0,001
Résidus	7	256,15	36,59		
Total	12	4765,09			

$$R^2=94.62 \% \text{ et } R^2_{\text{adj}}= 90,78 \%$$

Le coefficient de corrélation doit être au minimum de 0.80 pour un bon ajustement du modèle et lorsqu'il est plus élevé (plus proches de 1), il révèle une très bonne concordance entre les modèles quadratiques et les données expérimentales. Les valeurs du  $R^2_{\text{ajusté}}$  trouvés dans cette étude sont égales à **0.9687** et **0.9462** pour la **RC (%)** et la **DCO (%)**,

respectivement. Par conséquent, les modèles empiriques peuvent être utilisés avec précision pour prédire le pourcentage de variation de ces deux réponses.

#### 4.3.7 Test de student

Les valeurs des coefficients de régression et t-Student des deux réponses étudiées sont regroupées dans les tableaux (4.10).et (4.11)

**Tableau 4.10** : Test de Student pour le traitement du RC

Variable	Effet	t <sub>i</sub>	Résultats
Constante	46.0762	29.672	Significatif
pH	-26.655	-17.459	Significatif
[Car]	1.933	1.266	Non significatif
pH*pH	12.1433	5.396	Significatif
[Car]*[Car]	8.5683	3.808	Non significatif
pH*C[ar]	-0.845	-0.452	Non significatif

**Tableau 4.11** : Test de student pour le traitement du DCO

Variable	Effet	t <sub>i</sub>	Résultats
Constante	95.191	37.897	Significatif
pH	-14.798	-5.992	Significatif
[Car]	4.04	1.636	Non significatif
pH *Ph	-28.607	-7.859	Significatif
[Car]*[Car]	-3.902	-1.072	Non significatif
pH *[Car]	-5.68	-1.878	Non significatif

Pour un niveau de risque  $\alpha = 5\%$  et un degré de liberté ( $\nu = 7$ ), la valeur de  $t_{\text{critique}}(0.05,7) = 2.36$

- **RC (%)** : Les paramètres significatifs sont : **pH** et **pH\*pH**,
- **DCO (%)** : les paramètres significatifs sont : **pH** et **pH\*pH**.

Il est important de signaler que le terme du pH est la composante la plus importante et la plus signifiante dans tous les modèles de régression de la présente étude. La dose du biocoagulant a un effet moins significatif mais elle joue un rôle important dans le phénomène de la biocoagulation/biofloculation.

### 4.3.8 Optimisation du procédé de traitement du Rouge Congo et la DCO par la poudre de la caroube

La diminution de la concentration en RC ne suffit pas à démontrer l'efficacité du traitement, car les biomatériaux utilisés étant de nature organique, il est possible d'envisager une libération probable. Il était donc plus avisé de considérer également la DCO. Il est essentiel de mener une étude d'optimisation afin de déterminer les conditions de fonctionnement optimales pour toute objective fixée, car les facteurs élaborés n'ont pas le même impact sur les réponses considérées. Minitab Optimizer de la conception CCF considérée a donné les résultats de l'optimisation multi-objective présentée dans la figure (4.12 (a et b)).

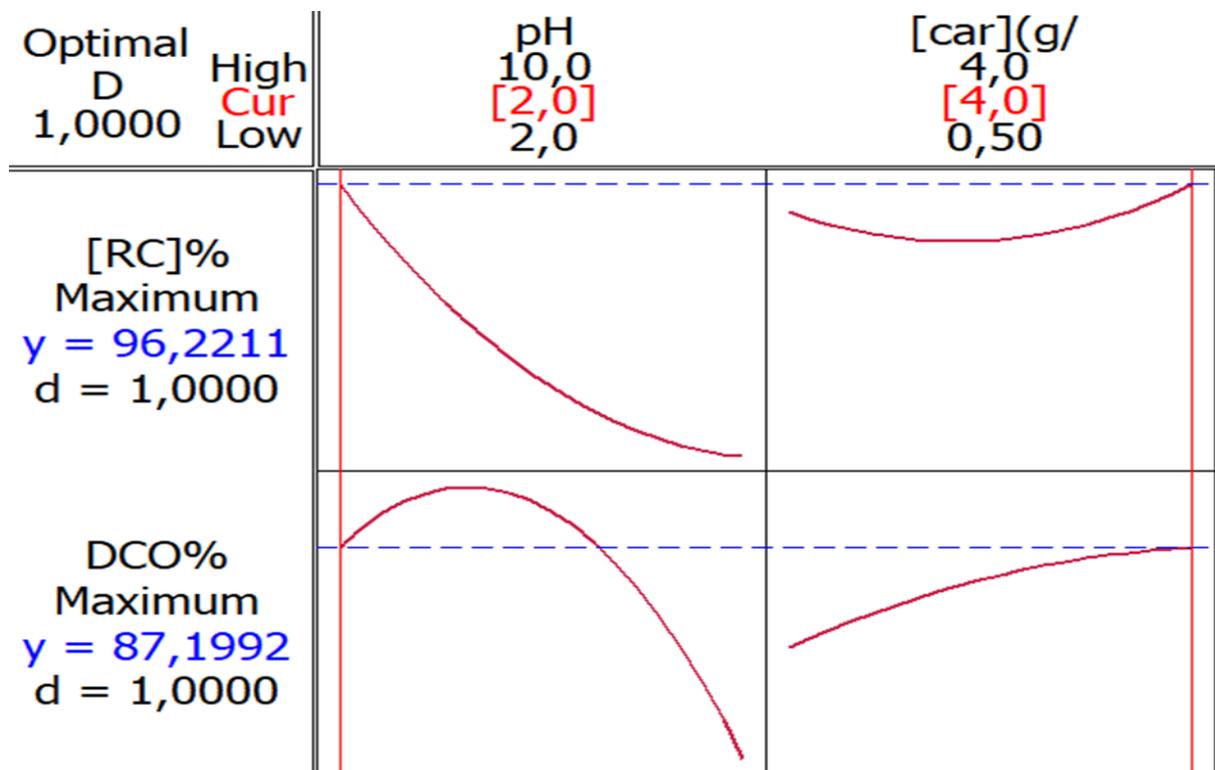


Figure 4.12: Optimisation multi-objective du procédé de traitement du RC.

Selon la figure (4.12), les prédictions pour l'efficacité d'élimination du RC et de la DCO étaient respectivement de **96.22 %** et **87.19 %**, avec une désirabilité ( $d = 1$ ).

### 4.3.9 Test de confirmation des conditions optimales du traitement du rejet du RC

Tableau 4.12 : Test de confirmation du traitement du RC par la poudre de la Caroube

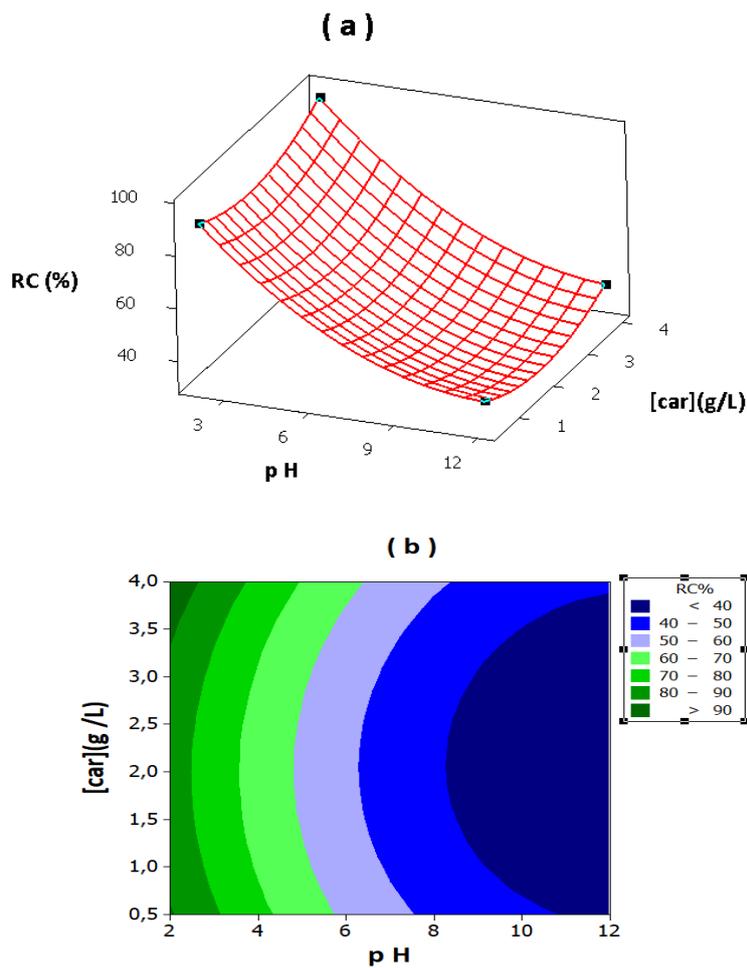
	[Car]	pH	Valeur prédite	Valeur Exp	e
RC (%)	4	2	96.22	94	2.22
	(g/L)		De 30-1.134	De 30-1.8	
DCO	4	2	87.19	86	1.19

(%)	(g/L)	De 396-50.72	De 396-43.56
-----	-------	--------------	--------------

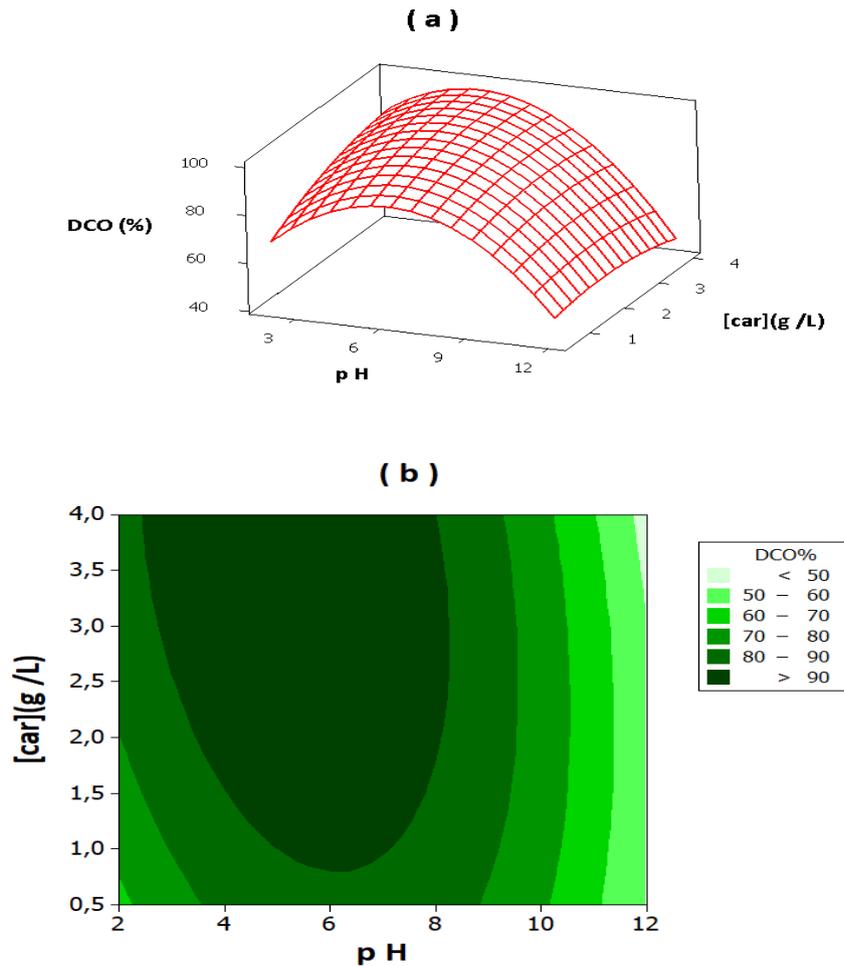
Les tests de confirmation expérimentale ont montré que les valeurs prédites et les valeurs expérimentales sont proches.

**4.3.10 Analyse du procédé de la biocoagulation/ biofloculation du RC**

Les figures (4.13(a, b,)) et (4.14 (a, b)) représentent les surfaces de réponses (tracées de 3 Dimensions) déterminées par les modèles de régression complets de l'élimination du RC (%), et la DCO (%), respectivement. Les tracés de contour correspondants (tracés de 2 Dimensions) des deux réponses ont été illustrés sur les figures (4.13 (a ,b))et (4.14 (a,b)).



**Figure 4.13 :** (a) Surface de réponse ; (b) contour de l'élimination de RC (%) en fonction de [Car] et pH.



**Figure 4.14 :** (a) Surface de réponse ;(b) contour de l'élimination de DCO (%) en fonction de [Car] et pH.

Comme le montre les figures (4.13(a, b) et 4.14 (a, b)), l'augmentation de l'élimination du colorant a été observée avec la diminution du pH et l'augmentation de la dose du biocoagulant. Les rendements de réduction de la couleur sont supérieurs à 90 % avec une dose de la poudre de la caroube de 1 à 4 g/L, et à des pH acides. D'après les graphes, la RC (%) minimale est inférieure à 40 %, elle a été enregistrée à des pH basique.

D'après la figure (4.13), les graphiques montrent des courbes de forme Monti claires, ce qui implique que les conditions optimales pour obtenir des valeurs de réponse maximale se situent réellement dans l'espace de conception du modèle. Les courbes montrent qu'à pH acide le rendement est meilleur, et les rendements de l'élimination du colorant et la DCO sont maximum dans l'intervalle de pH de [4-7].

## Partie C

## La décoloration du Méthyle Orange (MO) par la poudre de la caroube

## 4.4 Etude préliminaire du pouvoir épuratoire du méthyle orange par coagulation/floculation

L'objectif de cette partie est de déterminer le domaine d'étude et le pouvoir épuratoire du biocoagulant, plusieurs essais préliminaires ont été effectués sur jar test en solution synthétique contenant 10 mg/L du méthyle orange en utilisant trois coagulants :

- Le sulfate d'aluminium :  $[Al_2(SO_4)_3] = 100$  mg/L,
- Le chlorure ferrique :  $[FeCl_3] = 100$  mg/L
- La poudre de la caroube :  $[Car] = 1$  g/L.

Tableau 4.13 : Les conditions de solution synthétique de méthyle orange

Paramètre	Valeur
pH	7
T	19 C°
Turbidité	0.51 NUT
Conductivité	5.9 $\mu s/cm^2$
Concentration	10.185 mg/L

Les résultats relatifs à l'étude de l'effet de la dose des coagulants sur le procédé Traitement sont présentés dans le tableau (4.14).

Tableau 4.14 : L'effet de la dose des coagulants sur le procédé coagulation-floculation

Les coagulants	Dose	pH	Rendement d'élimination (%)	$[MO]_{finale}$ (mg/L)
FeCl <sub>3</sub>	100	7	0.00	10.53
FeCl <sub>3</sub> + polymère (mg/L)	100	7	19.09	8.24
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	100	7	17.71	8.381
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + polymère (mg/L)	100	7	5.86	9.588
Poudre de la caroube (g/L)	3	7	0.00	12.82
		2	87.78	1.32

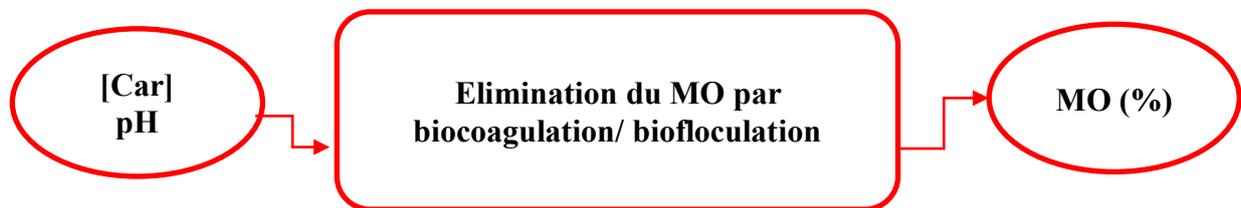
L'ensemble des essais montre que **la caroube** présente un pouvoir épuratoire par coagulation/floculation plus fort que ceux des coagulant conventionnels. On constate que l'efficacité maximale de l'élimination a atteint les **87.78 %** en termes de rendement

d'élimination du MO. Tandis que pour le **chlorure ferrique** le rendement a atteint **19.09 %**, en utilisant le **sulfate d'aluminium** que **19.71 %** ont été emprisonnés.

#### 4.5 Application d'un Plan d'expérience CFC pour le traitement du Méthyle Orange par la poudre de la caroube

Le nombre total d'expériences requises pour cette étude est 13 avec une distance  $\alpha = 1$  soit :

- $2^2 = 4$  essais d'un plan **factoriel complet**,
- **5** essais au **centre du domaine d'étude**,
- **4** essais du **plan en étoile**.



**Figure 4.15 :** Présentation du système d'étude pour le MO.

Toutes les analyses statistiques ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB (version 16).

##### 4.5.1 Domaine d'étude du traitement du Méthyle Orange par la poudre de la caroube

Nous avons étudié l'influence des deux facteurs sélectionnés comme variables indépendantes à savoir ; la dose de la poudre de caroube (Car) et le pH de la solution. Le rendement de l'élimination du colorant méthyle orange MO (%) est considérée comme réponse. Le choix des plages et des niveaux des variables considérés est inspiré de l'étude préliminaire Ils sont présentés dans le tableau (4.16) en valeurs codées et réelles.

Chaque variable a été codée à 3 niveaux : -1, 0, 1.

**Tableau 4.15:** Domaine d'étude de l'élimination de MO par la poudre de la caroube

Paramètre	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
[Car] (g/L)	0.5	2.25	4
pH	2	4	6

#### 4.5.2 Conception de plan CFC de l'élimination du Méthyle Orange par la poudre de la caroube

Les 13 expériences ont été réalisées en faisant varier les deux variables selon le tableau (4.15) de la matrice (CFC) qui représente le rendement en valeur expérimentale la réduction de la concentration de MO.

**Tableau 4.16 :** Matrice expérimentale de l'élimination du MO par la poudre de la caroube

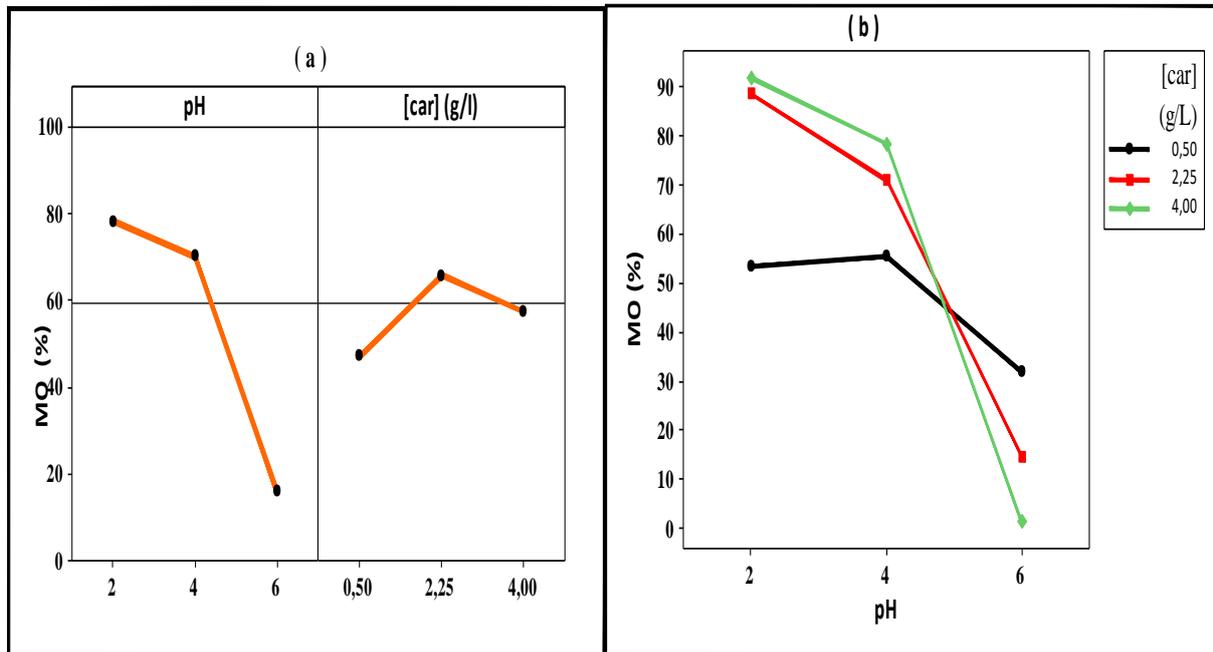
Essais	[Car] (g/L)	pH	MO (%)		
			Exp	Prédit	Exp
1	0.5	2	53.58	53.8566	4.642
2	0.5	6	31.92	26.3	6.808
3	4	2	92.05	98.6586	0.795
4	4	6	1.43	2.142	9.857
5	2.25	2	88.68	81.7947	1.132
6	2.25	6	14.85	19.7574	8.515
7	0.5	4	55.614	60.9574	4.439
8	4	4	78.60	71.2794	2.14
9	2.25	4	71.24	71.6554	2.875
10	2.25	4	71.29	71.6554	2.871
11	2.25	4	71.23	71.6554	2.877
12	2.25	4	71.26	71.6554	2.874
13	2.25	4	71.28	71.6554	2.872

#### 4.5.3 Modèle polynomial de l'élimination du méthyle orange MO % par la poudre de la caroube

En général, les modèles polynomiaux sont les plus utilisés. Ils se développent en série de Taylor et peuvent être exprimés de la manière suivante :

$$\text{MO (\%)} = -9,944 + 37,322 [\text{Car}] + 30,788 \text{pH} - 5,220 [\text{Car}]^2 - 1,808 \text{pH}^2 - 4,926 [\text{Car}] * \text{pH} \quad (4.4)$$

**4.5.4 Effets des facteurs principaux et interactions de la réduction du méthyle Orange par la poudre de la caroube**



**Figure 4.16:** (a) Diagramme des effets principaux et (b) effets des interactions de l'élimination du MO (%) par la poudre de la caroube.

La figure (4.16(a)) montre clairement que le pH est le facteur le plus influençant sur le procédé de la coagulation. La dose du biocoagulant a un effet moins significatif.

A l'observation des graphes (figure 4.16(b)) on note qu'un effet d'interaction entre la dose du biocoagulant et le pH de la solution est apparu dans l'intervalle du pH de [4-6]. Une augmentation de pH implique une diminution de la dose de la caroube.

**4.5.5 Analyse de la variance « ANOVA » de la réduction du Méthyle Orange par la poudre de la caroube**

**Tableau 4.17:** ANOVA du modèle quadratique du traitement du MO

Source	DDL	Somme des carrés	Carrées moyennes	F	P
<b>Liaison</b>	5	8913,54	1782,71	54,19	0.000
<b>Résidus</b>	7	230,27	32,90		
<b>C. Total</b>	12	11982,2	9143,81		

$R^2 = 97.48 \%$  et  $R^2_{adj} = 95.63 \%$ .

Le tableau (4.17) présente l'analyse de la variance (ANOVA) des variables ajustées aux modèles polynomiaux quadratiques ainsi que les paramètres statistiques de signification (F,p) pour les rendements de la réduction de MO (%).

Les résultats fournis par ANOVA montre que le modèle ajusté est un bon prédicateur des résultats expérimentaux du fait que la valeur  $F_{obs}$  est supérieure à  $F_{(5,7,0.05)}$  et qui est égale à **2.19**. La valeur de probabilité est fortement faible ( $p < 0,05$ ) indiquant aussi que les termes sont significatifs dans le modèle.

#### 4.5.6 Test de Student

Tableau 4.18 : Test de Student pour le traitement du MO

Variable	Effet	t <sub>i</sub>	Résultats
Constante	-9,944	0,677	Non Significatif
Ph	37,332	5,157	Significatif
[Car]	30,788	4,978	Significatif
0pH*Ph	-5,220	6,050	Significatif
[Car]*[Car]	-1,808	1,604	Non Significatif
pH*[Car]	-4,926	6,012	Significatif

Pour un niveau de risque  $\alpha = 5\%$  et un degré de liberté ( $v = 7$ ), la valeur de  $t_{critique}(0.05,7) = 2.36$  Les paramètres significatifs pour le phénomène de la réduction du MO par biocoagulation/biofloculation sont : le **pH**, **[Car]**, **pH\*pH** et l'interaction **pH\*[Car]**

#### 4.5.7 Optimisation du procédé de traitement du Méthyle Orange par la poudre de la caroube

Selon la figure (4.17), pour une dose optimale de la poudre de caroube utilisée était de 4 g/L, et un pH optimal de 2, le rendement de rétention du MO est **98.65 %**

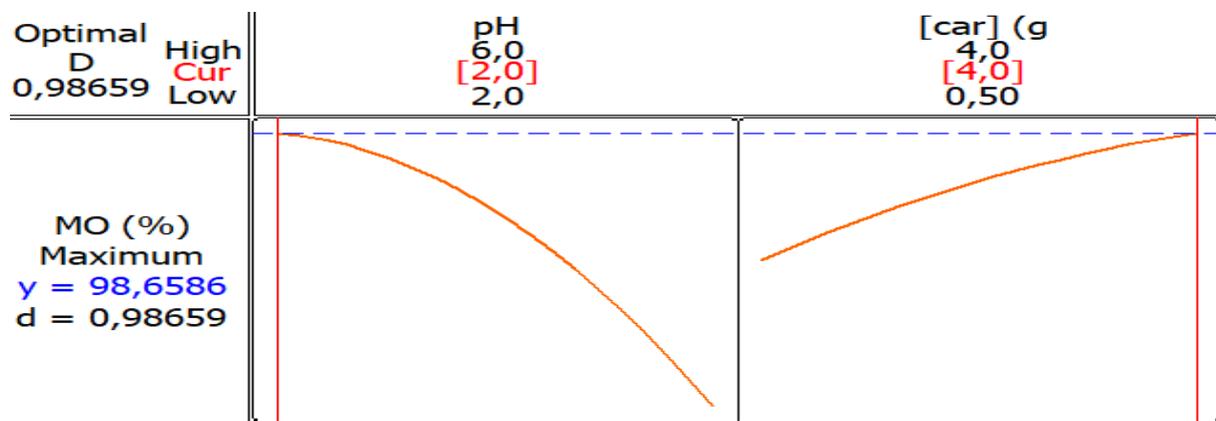


Figure 4.17: Optimisation mono-objective du procédé de traitement du MO.

4.5.8 Test de confirmation des conditions optimales du traitement du MO

Tableau 4. 19 : Test de confirmation du traitement du rejet du MO par la Caroube

	[Car]	pH	Valeur prédite	Valeur Exp	E
MO (%)	4	2	98.65	96	3.65
			De 10-0.135	De 10-0.4	

Par comparaison entre les valeurs réelles et les valeurs prédites représentées dans le tableau (4.19), l'erreur est de l'ordre de 3.65.

4.5.9 Analyse du procédé et mécanisme de la biocoagulation/ biofloculation du MO

La figure(4.18) représente les graphes 3D et les tracés 2D de la variation u rendement de l'abattement du MO par notre biocoagulant.

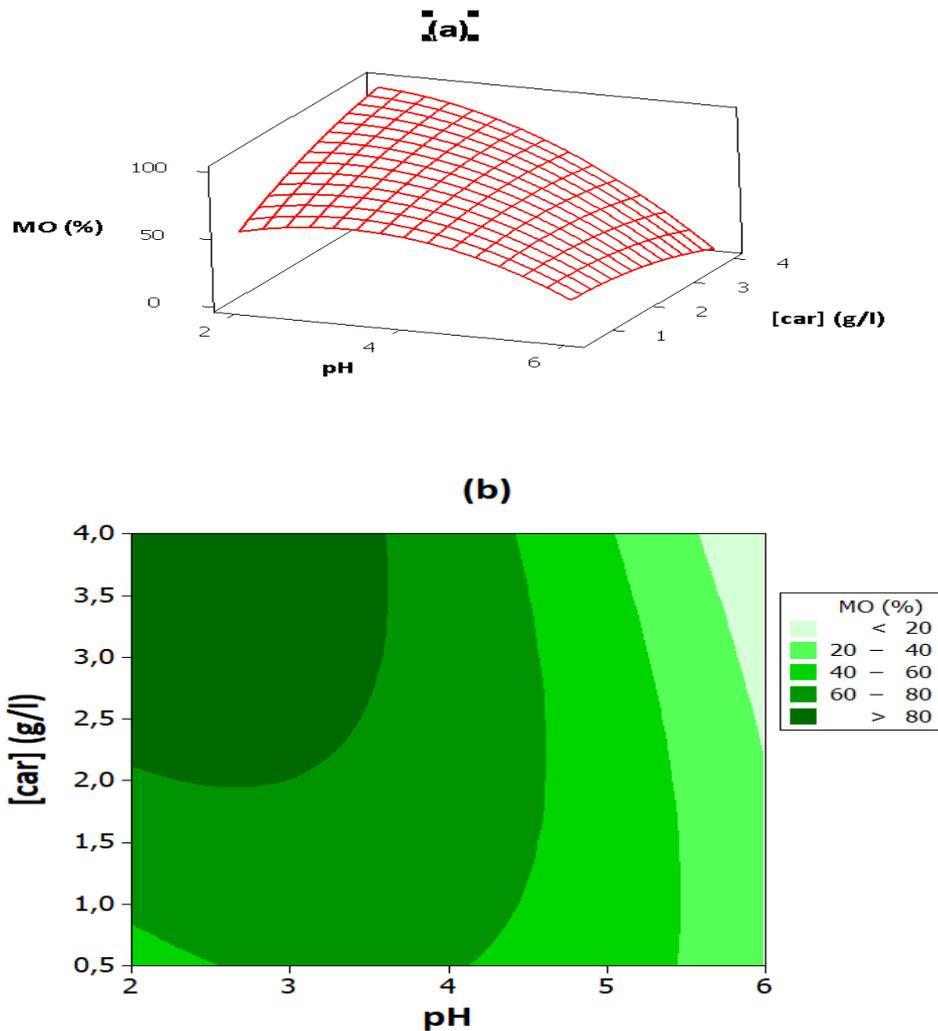


Figure 4.18 : (a) Surface de réponse et (b) contour de l'élimination du MO en fonction de [Car] et pH .

D'après les graphes, il est clairement constaté que la diminution du pH affecte positivement sur le rendement, tandis que la diminution de la dose du biocoagulant influence le procédé de traitement négativement. La valeur maximale du rendement est supérieure de **80 %** à des valeurs de pH entre [2-3] et une dose entre [2-4].

#### 4.5.10 Mécanisme de la biocoagulation/biofloculation par la poudre de la caroube

Le mécanisme de coagulation est généralement dû aux phénomènes suivants :

- Compression de la double couche,
- Floculation par balayage ou enchevêtrement dans le floc colloïdal,
- Adsorption et neutralisation de la charge par des ions de charge opposée,
- Adsorption et pontage inter particulaire dans le cas du coagulant polymère.

Selon la littérature, la coagulation-floculation par des matériaux naturels peut se produire via deux mécanismes : l'adsorption et la neutralisation de charge, ou adsorption et pontage inter particulaire.

La déstabilisation des colloïdes peut être régie par des interactions chimiques entre les molécules de coagulant et de colorants. Après la formation du complexes coagulant-colorant, les floccs commencent à se développer par des mécanismes d'adsorption, qui devraient être l'étape de contrôle.

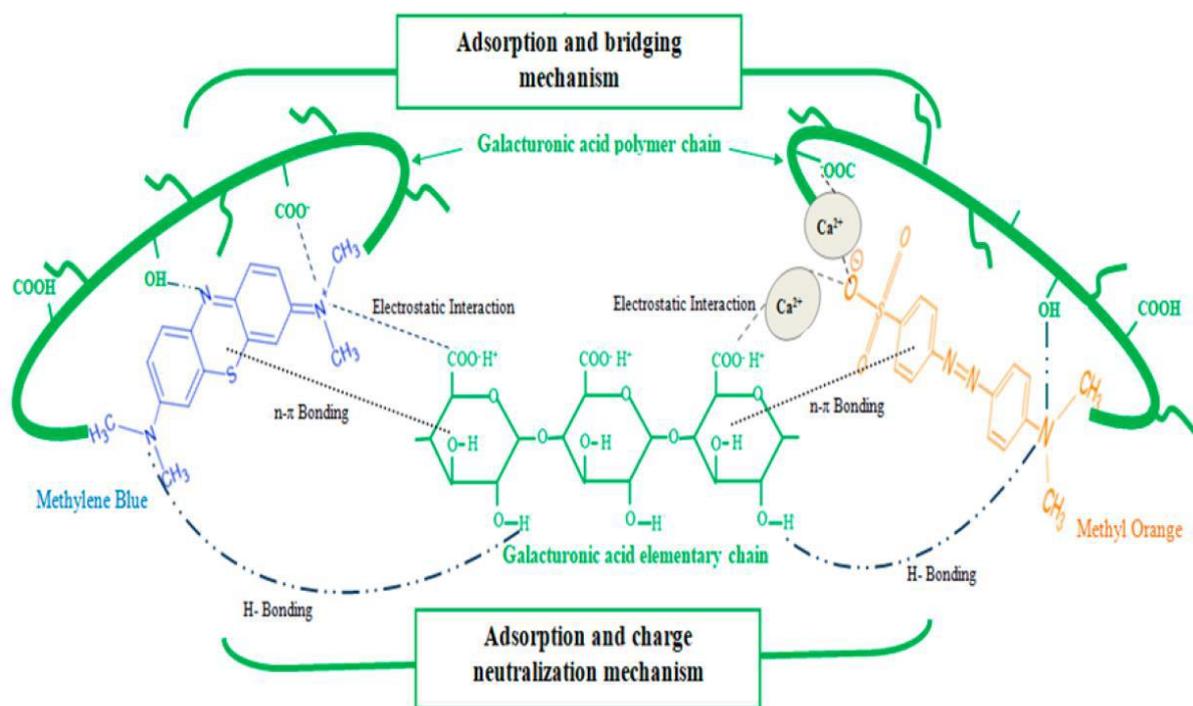
Plusieurs travaux ont également rapporté des protéines comme composants actifs de coagulation dans des extraits de plantes. À cet égard, les opinions des chercheurs varient selon lesquelles les protéines, les polysaccharides, les polyélectrolytes organiques, peuvent être signalés comme des agents principaux de coagulants. Il semble qu'il est difficile de désigner une classe particulière de constituants chimiques dans l'extrait végétal pour déterminer l'efficacité de la biocoagulation. Les polyélectrolytes cationiques des biocoagulants jouent un rôle prédominant dans l'enchevêtrement par un mécanisme de type structure en forme de filet.

Les glucides (sucres neutres et acides uroniques) sont supposés être les agents flocculants actifs dans la poudre de la caroube. Parmi la quantité importante d'acides uroniques présents dans sa formulation, l'acide polygalacturonique serait le composé coagulant/floculant prédominant. Il se compose d'une longue chaîne polymère qui comporte un nombre élevé de groupes fonctionnels, principalement des groupes carboxyle (-COO-/-COOH) et hydroxyle (-OH). Ces groupements fonctionnels fournissent des sites d'adsorption disponibles aux molécules polluantes chargées positivement ainsi qu'aux molécules chargées négativement. À

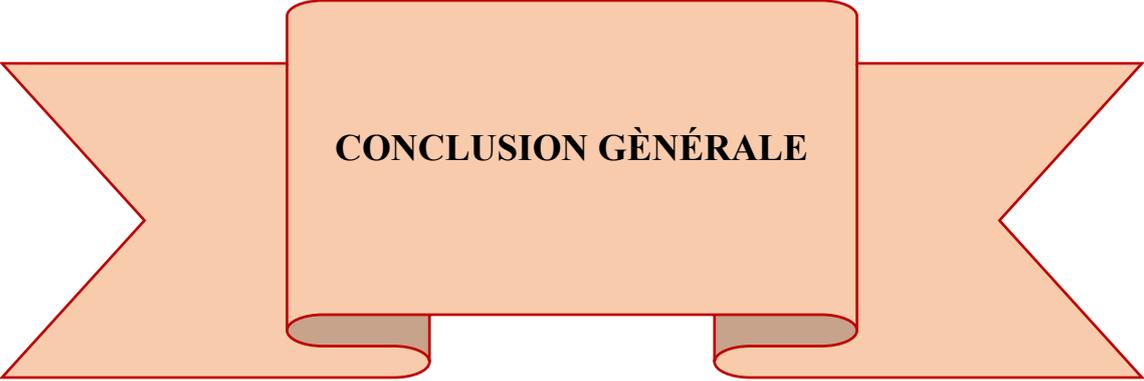
cet égard, la figure (4.19) dessine un croquis des différentes interactions chimiques présumées entre RC ou MO et le principal agent coagulant/floculant de la poudre de la caroube ;

Par conséquent, le mécanisme de la coagulation du RC ou le MO par la poudre de la caroube suit un mécanisme de neutralisation de charge de surface et adsorption et la floculation est régie par un mécanisme de pontage interparticulaire qui conduit à une formation de gel, et de balayage formant un filet pendant la décantation qui entraîne une moindre quantité de boue. Ce mécanisme est en accord avec les résultats de Vijayaraghavan et al.

L'activité biocoagulant des protéines ne peut pas être niée. Les protéines ont des groupes chargés, constitués d'acides aminés chargés et de groupes fonctionnels chargés qui ont le potentiel d'interaction électrostatique pour neutraliser les sites de charge sur les fragments colorants pour produire les floes neutres [19].



**Figure 4.19 :** Illustration du mécanisme de floculation avec l'acide polygalacturonique et ses différentes interactions avec les colorants cationique et anionique [19].



**CONCLUSION GÉNÉRALE**

## Conclusion générale

L'objectif crucial de ce manuscrit était d'évaluer et apprécier l'efficacité de la poudre de la caroube comme biocoagulant pour le traitement par le procédé de la biocoagulation/biofloculation des deux colorants anioniques ; à savoir le rouge Congo (RC) et le méthyl orange (MO), rejet synthétique assimilé à un rejet réel. Et comparer les résultats obtenus avec celle des coagulants conventionnels (sulfate d'aluminium et chlorure ferrique). La modélisation et l'optimisation du phénomène de la biocoagulation /biofloculation a été effectué par la méthodologie des surfaces de réponse en se basant sur le plan composite à faces centrées. La finalité était d'assimiler les différents mécanismes mis en jeu et d'estimer leurs interactions dans le phénomène de la biocoagulation/biofloculation.

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un biomatériau ont été réalisées par la méthode de Boehm, notre biocoagulant est de caractère acide ; les teneurs des fonctions acides sont beaucoup plus importantes que celles des fonctions basiques.

Les phénomènes de la biocoagulation sont régis par des facteurs multiples, parmi lesquelles les forces électrostatiques jouent un rôle important. Celles-ci dépendent bien entendu de la charge électrique du biomatériau « biocoagulant », Ce biomatériau pourrait être un biocoagulant avec les propriétés ayant une variété de charge positif ou négatif confirmé par le point zéro charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2 \text{ et } 4.8$ ).

Ce biomatériau pourrait être un biosorbant efficace, cette propriété est confirmée par les valeurs de l'indice d'iode  $I_d=333.11 \text{ mg/g}$  et l'indice du bleu de méthylène  $I_{\text{BM}} = 2.39 \text{ mg/g}$ , ces valeurs sont comparables à ceux du charbon actif. L'indice de phénol a été identifié, une quantité de phénol qui se trouvent réellement dans sa structure naturelle a été libéré

La caractérisation du biomatériau (la poudre de la caroube) par la spectroscopie infrarouge **IRTF** nous a apporté des informations considérables sur des mécanismes complexes mis en scènes au cours du traitement. Le spectre infrarouge confirme la présence de divers groupes fonctionnels (**carboxyle, hydroxyle, acides aminés, polysaccharides**) qui sont responsables de l'emprisonnement du polluant.

Les modèles mathématiques du second ordre fournis par la CFC a bien décrit le phénomène de l'élimination de la concentration du RC, MO et la DCO où l'ajustement avec les données expérimentales était satisfaisant.

## Conclusion Générale

L'ANOVA a montré des valeurs **R<sup>2</sup> élevées (> 90 %)** pour toutes les réponses étudiées, assurant ainsi un ajustement statistique des modèles de régression du second ordre avec les données expérimentales. La combinaison du MSR et du CFC était une approche efficace et puissante pour l'optimisation du processus de biocoagulation/biofloculation. D'après le test de Student, le **pH** était le facteur le plus **signifiant**.

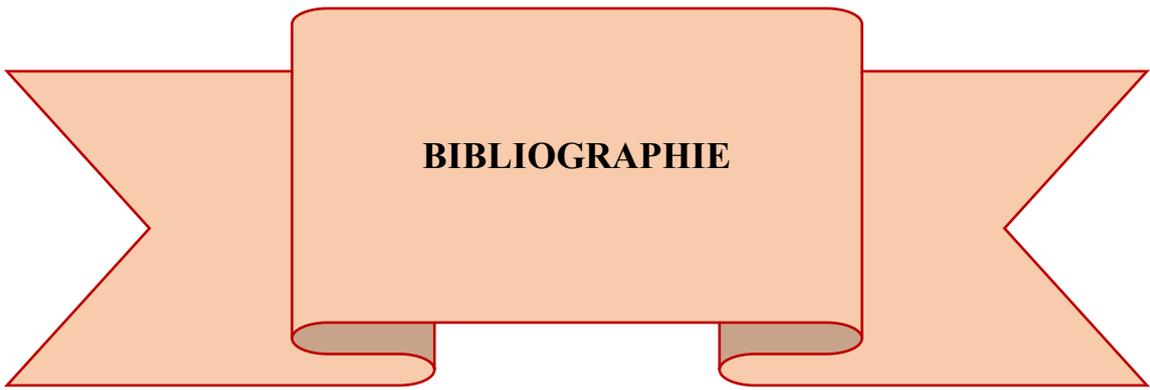
Un traitement de performance a été obtenu lors de l'élimination du rouge Congo de concentration initiale de **30 mg/L** en utilisant le sulfate d'aluminium et la poudre de la caroube, les valeurs des rendements d'élimination sont **98 %** et **96.22 %**, respectivement, pour atteindre des concentrations finales de **0.6 mg/L** et **1.134 mg/L**, respectivement. Le rendement d'élimination de la DCO en utilisant la poudre de la caroube était de **87.19** la DCO résiduaire obtenue est **50.72**. Les conditions optimales étaient **100 mg/L** du sulfate d'aluminium à un pH de **2** et **37 mg/L** du polymère. Tandis que les conditions optimales en utilisant le biocoagulant étaient **4 g/L** et un pH de **2**.

Pour le deuxième, le rendement de la réduction du MO était de l'ordre de **98,65 %** pour aboutir une concentration finale de **0.135 mg/L**. La dose optimale de la poudre de la caroube est égale à **4 g/L** et le pH optimal de **2**.

Un mécanisme d'adsorption et la neutralisation de charge ainsi que l'adsorption et le pontage interparticulaire par **les polysaccharides, les acides carboxyliques** qui servent de pont et forment des structures en forme de filet pendant le processus peut être attribué aux mécanismes mis en jeu. De plus, le rôle des **protéines cationiques** dans le processus de la biocoagulation ne peut être nié car elles sont constituées des groupes chargés tels que les acides aminés et de groupes fonctionnels qui ont le potentiel d'interaction électrostatique pour neutraliser les sites de charge sur les fragments pour produire les floes neutres.

La mise en œuvre des biomatériaux issus des plantes locales constitue une stratégie efficace pour préserver la santé humaine et l'environnement. Elle s'inscrit dans le cadre de la durabilité et respecte les principes de la chimie verte.

Une information essentielle est apportée par cette étude concernant l'utilisation du Car en tant que biocoagulant : il possède une activité coagulante/floculante élevée dans la plage de **pH [2-6]**. En outre, cette méthode écologique élimine plus de **80 %**, des éléments polluants une fois qu'elle est utilisée pour un effluent. Cette technologie se positionne avantageusement parmi les solutions envisageables pour résoudre les problèmes liés à la performance environnementale des stations d'épuration en raison de son efficacité.



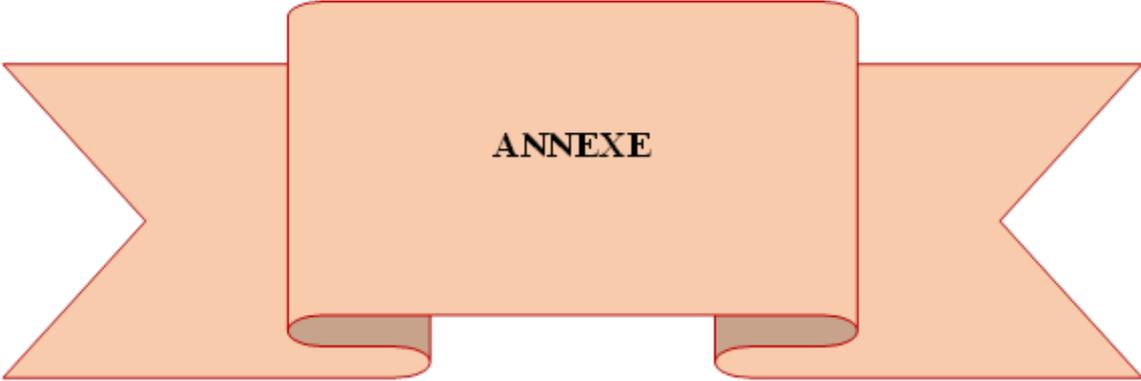
**BIBLIOGRAPHIE**

1. SOUMIA, A. et H. Abdelkrim, *ADSORPTION DU COLORANT JAUNE D'ALIZARINE SUR DIFFERENTS BIOMATERIAUX*. LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI), 2016.
2. HACHEMI, F. et W. MORTAD, *Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot*. 2019, 19-11-2019.
3. DADDA, I. et H.S. HAKKOUMI, *Traitement des eaux usées par Bio-coagulation*.
4. Bouhadi, R., S. Arioua, et B. Kaiche, *Traitement des eaux usées par le procédé coagulation-floculation en utilisant des coagulants à base des sels d'aluminium (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub>)*. Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master académique en chimie de l'environnement. Université Mohamedboudiaf-M'sila, 2021.
5. Arar, S. et A. Hazourli, *Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux*. 2016.
6. Sancey, B., *Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental*. 2011, Besançon.
7. Benkartoussa, M. et S. Arris, *Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant*. 2021, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés ....
8. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. 2008, Université de Marne la Vallée.
9. ADDOU, A., et al., *MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE*.
10. EZZIANE, S., *TRAITEMENT DES EAUX DE REJETS DE L'UNITE CERAMIT" TENES"*. 2007, OUAGUED. A.
11. De León, H.R.H., *Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable*. 2006, INSA de Toulouse.
12. Ghanem Hadjer, S.I., *Utilisation des bio-coagulants en traitement des eaux usées textiles*. 2020.
13. SOMA, D.K.N., *Caractérisation physicochimiques et bactériologiques de l'eau de Meknès*.
14. Desjardins, R., *Le Traitement des Eaux. 2e Edition Revue*. 1990: Ecole Polytechnique.

15. Slimani, D. et O. Soufi, *Etude de deux méthodes de la coagulation floculation: la biocoagulation et l'électrocoagulation*. 2021, Université Mouloud Mammeri.
16. BENLAMOUDI, N.R. et K.M. BEY AHMED, *Déshuilage des eaux usées de Haoud Berkaoui, «étude comparative»*. Université KASDI-MERBAH Ouargla.
17. El Houda, G.N. et P.A.J.U.I.K. Hocine, Département Informatique, Spécialité Génie Logiciel, *Mémoire de Master*. 2016.
18. Ammar, K., *Utilisation des floculants naturels dans le traitement des eaux potables*. 2017, UMMTO.
19. Ayat, A. et S. Arris, *Biomatériaux et leurs applications comme coagulants/floculants dans le traitement des eaux usées*. 2022, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés ....
20. Muhammad, I., et al., *Water melon seed as a potential coagulant for water treatment*. Global Journal of Researches in Engineering, 2015. **15**(1): p. 1-9.
21. Megersa, M., et al., *The use of indigenous plant species for drinking water treatment in developing countries: a review*. J Biodiv Environ Sci, 2014. **53**: p. 269-281.
22. ACHACHA Chaouki, A.M., *Utilisation de la poudre des noyaux du caroube (Ceratonia siliqua) comme bio-coagulant pour le traitement des eaux potables*. 2021.
23. Bhatia, S., Z. Othman, et A.L. Ahmad, *Palm oil mill effluent pretreatment using Moringa oleifera seeds as an environmentally friendly coagulant: laboratory and pilot plant studies*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 2006. **81**(12): p. 1852-1858.
24. Yehe, M.D. et G.K.J.R.i.d.s.e.t. Gbassi, *Étude physico-chimique d'un coagulant naturel: la poudre de graines de Moringa oleifera*. 2019. **33**: p. 287-299.
25. Michayewicz, N., *'Aloe vera, plante médicinale traditionnellement et largement utilisée depuis des millénaires, aux nombreuses propriétés thérapeutiques*. Plante miracle, 2013. **152**.
26. Abderrezzaq, B., et al., *Use of Aloe vera as an Organic Coagulant for Improving Drinking Water Quality*. WATER, 2021. **13**(15).
27. Abella, I. et F. Achili, *Etude de décontamination et de coagulation d'un effluent d'eau usée épurée par des plantes médicinales*. 2022, Université Mouloud Mammeri.
28. Abid, A., A. Zouhri, and A.J.J.o.R.E. Ider, *Utilisation d'un nouveau bio-floculant extrait du cactus marocain dans le traitement des rejets chargés de chrome (VI) par le procédé de coagulation floculation*. 2008. **11**(2): p. 251-257.

29. Mottot, Y. *Coagulants et flocculants*. in *279th Conference of l'Université de tous les savoirs*. 2000.
30. MAKHLOUFI, N., *Modélisation des paramètres physico-chimiques de la coagulation flocculation pour les eaux potables*. 2011.
31. Khattabi, E.H.E., et al., *Enhanced elimination of methyl orange and recycling of an eco-friendly adsorbent activated carbon from aqueous solution*. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2021. **15**(Suppl 2): p. S149-S159.
32. Benaissa, A., *Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif*. Doc. Génie des procédés. Université Mentouri Constantine, 2011.
33. KHALLADI, A., F. DAMANE, et O. KHELIFT, *Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption*. 2020, universite Ahmed Draia-ADRAR.
34. Merzoug, N.N., *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques*. MÉMOIRE de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, Alger.(2013-2014). P (12-14), 2014.
35. Meroufel, B., *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes*. 2015, Université de Lorraine.
36. OULD MOHAMED, S. et A. BACHA, *Adsorption des colorant orange de methyle par charbon actif*. 2018.
37. OULAD BOUDJEMA, S., *L'efficacité des filtres plantés de macrophytes dans la dépollution des eaux usées urbaines dans les zones semi aride-cas de Biskra*. Université de Biskra-Mohamed Khider.
38. Chermat, M., Z. Kermiche, and M. Mme Zamouche, *Utilisation de charbon actif en poudre dans un procédé d'adsorption du phénol en milieu aqueux*. 2018.
39. Naima, A., *Mémoire de Master*.
40. AMRANI, S., A. FOUGER, and H. AGUEDAL, *Optimisation du processus d'adsorption à l'aide d'un plan d'expérience*. 2023, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR.
41. Benseddik, A. et S. Serraye, *Traitement des eaux usées par Bio-coagulation-flocculation (Moringa Oleifera): Application des plans d'expériences*.
42. Lessoued, R., *Optimisation de la dépollution de la matière organique par la méthode de plan d'expériences*.
43. Hadji, I., I. Debbache, and S. Mme Arris, *Modelisation du processus de coagulation-flocculation par plan d'experience*. 2018.

44. Gillet, S., et al., *La relation structure chimique–propriétés physiques des galactomannanes extraits de la caroube*. Comptes Rendus Chimie, 2014. **17**(4): p. 386-401.
45. Joo, D.J., et al., *Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer*. 2007. **73**(1): p. 59-64.
46. Puchana-Rosero, M.J., et al., *A coagulation-flocculation process combined with adsorption using activated carbon obtained from sludge for dye removal from tannery wastewater*. 2018. **63**(1): p. 3867-3874.
47. Gadekar, M.R., M.M.J.D. Ahammed, et W. Treatment, *Coagulation/flocculation process for dye removal using water treatment residuals: modelling through artificial neural networks*. 2016. **57**(55): p. 26392-26400.
48. Zonoozi, M.H., et al., *Coagulation/flocculation of dye-containing solutions using polyaluminium chloride and alum*. 2009. **59**(7): p. 1343-1351.



**ANNEXE**

## Annexe A

### *Détermination de La demande chimique en oxygène DCO*

#### **Préparation des réactifs**

Les solutions préparées peuvent être conservées à la température ambiante. Elles doivent cependant refaites s'il y'a un changement de couleur ou une formation de précipité.

#### ➤ **Solution de digestion à haute niveau**

Peser 10,20 g de Bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) séché à  $105^\circ C$  pendant 2 heures, et dissoudre dans 500 ml d'eau. Ajouter doucement 167 ml de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), et 33,30 g de sulfate de mercure ( $HgSO_4$ ). Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1000ml avec de l'eau distillé.

#### ➤ **Réactif acide**

Dans une bouteille contenant 500ml d'acide sulfurique, verser 5,046 g d' $Ag_2 SO_4$ . Laisser reposer 1 à 2 jours. (Inverser la bouteille 3 fois avant la première utilisation, pour s'assurer que la concentration de sulfate d'argent soit la même dans toute la bouteille.

#### ➤ **Sel de mohr**

Verser 4,5 g de sulfate de fer  $FeSO_4$  et ajouter 2 ml de ( $H_2SO_4$ ), laisser refroidir puis compléter à 100ml avec de l'eau distillé.

#### **Protocole d'analyse**

1. Prélever à l'aide d'une pipette 1 ml de chaque échantillon et l'introduire dans des tubes.
2. Ajouter 1ml de la solution de digestion, puis 1,5ml du réactif acide dans chaque tube.
3. Agiter bien les tubes et porter à reflux dans un minéralisateur à une température de  $148^\circ C$  pendant 2 heures.
4. Laisser refroidir à la température ambiante, compléter à environ 10ml avec de l'eau distillé.
5. Titrer avec la solution de sulfate de fer en présence de deux gouttes d'indicateur ferroïene.

DCO exprimé en  $mg O_2/l$  est donné par la formule suivante :

$$DCO = (8000 \times C \times (V_1 - V_2)) / V_0$$

C : concentration en g/l de la solution de sulfate de fer.

$V_0$  : volume en ml de la prise d'essai.

$V_1$  : volume en ml de la solution sulfate de fer pour l'essai à blanc.

$V_2$  : volume en ml de la solution sulfate de fer utilisé pour l'échantillon.

8000 : la masse molaire en mg/l.

## ANNEXE B

### *Détermination des fonctions de surface par la*

#### **Méthode du Boehm**

##### **Mode opératoire**

1. Des échantillons de 1 g de caroube mis en contact avec quatre solutions de  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ , NaOH et HCl de concentrations égale à 0.1 M.
2. Mettre ces solutions sous une agitation simple à 150 tr/min pendant 96 heures.
3. Après l'agitation nous avons centrifugés les solutions considérées.
4. Titrage de 10 ml du filtrat par une base forte ou un acide fort (HCl ou NaOH) avec l'ajout de quelques gouttes de méthyle orange, afin de doser l'excès de base ou d'acide.

Cette méthode permet de calculer l'acidité ou l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques Le nombre de site des divers fonctions acides est calculé en considérant que :

$NaHCO_3$  : neutralise les groupes carboxyliques.

$Na_2CO_3$  : Neutralise les groupes carboxyliques et lactones.

NaOH : neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques.

La méthode de calcul utilisé pour la détermination de la quantité des fonctions à la surface d'un adsorbant, varie en fonction de la méthode de titrage utilisée, nous avons utilisé la méthode de titrage volumique.

## ANNEXE C

### Détermination du pH du point de zéro charge

#### Mode opératoire

1. On prépare des solutions de NaCl de 0.1 N à différents pH, variant de 2 à 12 ajusté par le NaOH ou HCl et de volume de 20 ml,
2. Introduire une masse de 0.1 g dans chaque solution,
3. Agiter pendant 24 heures,
4. Centrifuger les solutions,
5. Mesurer le pH final du surnageant.

## ANNEXE D

### Détermination de l'Indice iodique

#### Mode opératoire

On réalise deux essais :

1. Le premier à blanc ou on met 10ml d'une solution d'iode de 0.1N dans un bécher et on dose par une solution de thiosulfate de sodium de 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.
2. Le deuxième essai consiste à ajouter 0.2 g du cactus dans un bécher qui contient 15 ml d'une solution d'iode 0.1 N avec agitation pendant 4 min. Après, on centrifuge et on dose 10 ml du filtrat (qui contient l'iode) à la solution de thiosulfate de sodium de 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon.

## ANNEXE E

### Détermination de l'Indice de phénol

#### Mode opératoire :

1. Dans un bécher, on met 1 g de la caroube,
2. On ajout 500 ml d'une solution de phénol à 200mg/l,
3. On agite pendant 2 heures,
4. Après l'agitation on procède à la centrifugation de l'échantillon on pour la séparation des deux phases solide-liquide,
5. On mesure l'absorbance des filtrats contenant la quantité du phénol résiduelle,
6. On calcule la concentration finale du,

## ANNEXE F

### Détermination de l'Indice de bleu méthylène

#### Mode opératoire

1. Dissoudre 0,3 à 0.5 g de chlorure de bleu de méthylène dans 100 ml d'eau distillée,
2. Mélanger les cristaux et le liquide jusqu'à dissolution complète des cristaux,
3. Filtrer une petite partie du liquide réagité avant chaque utilisation,
4. L'idéal est de pouvoir laisser le bleu de méthylène s'oxyder pendant quelque semaine avant utilisation pour pouvoir obtenir une espèce de coloration,
5. Boucher le flacon avec un morceau de coton cardé et non avec le bouchon standard hermétique,
6. Décolorer bleu de méthylène par 1 g du caroub
7. Agiter la solution pendant 2h
8. Après l'agitation on procède à la centrifugation de l'échantillon on pour la séparation des deux phases solide-liquide,
9. On mesure l'absorbance des filtrats contenant la quantité du bleu méthylène,
10. On calcule la concentration finale du B.

## Résumé

Cette étude évalue l'efficacité de la poudre de caroube en tant biocoagulant pour le traitement des colorants par le procédé de la biocoagulation/biofloculation. Le rendement d'élimination du Rouge Congo était 98% en utilisant 100 mg/L de sulfate d'aluminium, 37 mg/L du polymère à pH 2. Tandis que par la poudre de la caroube est atteint 96.22 % en utilisant 4 g/L à pH 2. Dans les conditions optimales de la poudre de la caroube l'efficacité de réduction de la DCO était 98.65 %. On constata un rendement d'élimination du Méthyle Orange de 98,65 % avec une dose optimale de poudre de la caroube de 4 g/L et un pH optimal de 2. Les modèles mathématiques fournis par la méthodologie des surfaces de réponse à base du CFC décrivent avec précision l'élimination des concentrations de RC, MO et DCO avec des valeurs de  $R^2$  très élevées. La méthode de Boehm a été utilisée pour identifier et quantifier l'acidité de la surface du biomatériau. Les indices d'iode et de bleu méthylène confirment son efficacité en tant que biosorbant. La spectroscopie infrarouge a confirmé la présence de groupes fonctionnels responsables de la capture des polluants et le mécanisme de ce bioprocédé innovant.

**Mots clés :** Colorants, Rouge Congo , Méthyle Orange , Élimination , biocoagulation-biofloculation .

## ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية مسحوق الخروب كمخثر حيوي لمعالجة الأصباغ بعملية التخثر الطبيعي/التلبد الطبيعي. بلغت كفاءة الإزالة لاحمر الكونغو 98% باستخدام 100 ملجم/لتر من كبريتات الألومنيوم، 37 ملجم/لتر من البوليمر عند درجة حموضة 2. بينما مع مسحوق الخروب وصلت إلى 96.22% باستخدام 4 جم/لتر عند درجة حموضة 2. في ظروف مثالية مسحوق الخروب كانت كفاءة تخفيض DCO 98.65%. وقد لوحظت كفاءة إزالة الميثيل البرتقالي بنسبة 98.65% مع جرعة مثالية من مسحوق الخروب قدرها 4 جم/لتر ودرجة حموضة مثالية قدرها 2. تصف النماذج الرياضية المقدمة من خلال منهجية سطح الاستجابة المعتمدة على CFC بدقة إزالة RC و MO وتركيزات DCO مع قيم  $R^2$  عالية جدًا. تم استخدام طريقة بوهم لتحديد وقياس الحموضة السطحية للمادة الحيوية. تؤكد مؤشرات اليود والميثيلين الأزرق فعاليته كمادة ماصة حيوية. وأكد التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وجود مجموعات وظيفية مسؤولة عن التقاط الملونات وآلية هذه العملية الحيوية المبتكرة.

كلمات مفتاحية : الملونات , احمر كونغو , ميثيل برتقالي , إزالة , التخثر الطبيعي – التلبد الطبيعي.