République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique



Université Dr. Yahia Farès de Médéa

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de projet de fin d'études Pour l'Obtention du Diplôme de

Master en Génie des Procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Contribution à la valorisation d'une biomasse végétale pour application environnementale

Présenté par

GASMI Amira

Proposé et Dirigé par

Dr. BENAISSA Faiza

Promotion : 2018/ 2019

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تثمين مادة بيولوجية هي سيقان التمر، وتقييم أدائها في نزع الأصباغ العضوية (الأزرق الميثيلي و الفوشين القاعدي) من وسط مائي عن طريق الامتزاز. للقيام بذلك ، تم إعداد عينتين من المادة بيولوجية: : مسحوق سيقان التمر و قطع السيقان. أظهرت دراسة ا امتزاز الأصبغة في مسحوق سيقان التمر حركيات سريعة نسبيًا مقارنة مع قطع سيقان التمر حيث تم الوصول الى التوازن عند 90 دقيقة من التلامس بين الماز / الممتزات ، بنسب 88 ٪ ، 86 ٪ أزرق الميثيلين و الفوشين القاعدي على التوالي. قـدّ ر وقت التلامس بـ 105 دقيقة في حالة قطع سيقان التمر و بنسب منخفضة نسبيًا (73٪ للأزرق الميثيلين و 67٪ للفسكين القاعدي).أظهر تأثير العوامل التجريبية المختلفة على مردود إزالة الاصباغ أن معدلات الامتصاص تتاثر بالرقم الهيدروجيني للمحاليل ، وقد تم الحصول على أفضل معدلات عند درجة الحموضة الطبيعية للمحلول (pH = 6.62 لأزرق الميثيلين و pH = 8.49 الفوشين القاعدي). يتناقص مردود إزالة الأصباغ مع زيادة التركيز الأولي للصبغة ويزداد مع زيادة في الكتلة الممتصة مع تحقيق افضل مردود عند 0.1 جم من المسحوق و 5 غرام من قطع السيقان . أظهر التحليل بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) مسحوق سيقان التمر بعد امتصاص الأصباغ انخفاضًا في القمم المميزة لمجموعات الهيدروكسيل وظهور قمم جديدة للوظيفة الامينية مما يشير إلى تثبيت الأصبغة على المادة البيولوجية.

الكلمات المفتاحية : سيقان التمر ، ازالة اللون ،أزرق الميثيلين ، الفوشين القاعدي الأصباغ ، الامتزاز

Résumé

L'objectif de ce travail et de valoriser un biomatériau qui est les tiges de dattes et d'évaluer ses performances dans l'élimination des colorants organiques (le bleu de méthylène et la fuchsine basique) en milieu aqueux par adsorption. Pour cela on a préparé deux échantillons de biosorbants : la poudre et les morceaux des tiges de dattes .L'adsorption des colorants sur la poudre des tiges des dattes a montré une cinétique relativement rapide, l'équilibre est atteint après 90 minutes de contact entre adsorbat/adsorbant, avec des taux de décoloration enregistrés de 88% et 86% pour le bleu de méthylène et la fuchsine basique respectivement. Ce temps est estimé à 105 minutes dans le cas des morceaux de tiges de dattes avec des taux relativement faibles (73% pour le bleu de méthylène et 67% pour la fuchsine basique). L'effet des différents paramètres opératoires sur le rendement de décoloration des colorants a montré que les taux d'adsorption dépendent du pH des solutions, les meilleurs taux de décoloration ont été obtenus au pH naturels des solutions (pH=6.62 pour le bleu de méthylène et pH=8.49 pour la fuchsine basique). L'élimination des colorants décroit avec l'accroissement de la concentration initiale, et augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant avec un meilleur rendement enregistré à 0.1g de poudre et 5 g de morceaux des tiges. La caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR) de la poudre des tiges de dattes après adsorption des colorants a montré une réduction de l'intensité des pics caractéristiques des groupements hydroxyles et l'apparition de nouveaux pics des groupements amines indiquant ainsi la fixation des colorants sur le biomateriau.

Mots clés: Tiges de dattes, bleu de méthylène, fuchsine basique, colorants, adsorption

Abstract

The objective of this work is to valorize a biomaterial which is the dates stems, and evaluate its performance in the elimination of organic dyes (methylene blue and basic fuchsine) in an aqueous solution by adsorption. To do this, two samples of biosorbents were prepared: the powder and the pieces of the date stems. The adsorption of the dyes on the powder of the date stems showed a relatively fast kinetics, the equilibrium is reached after 90 minutes of contact between the adsorbate / adsorbent, with 88%, 86% discoloration rates for methylene blue and basic fuchsine respectively. This time is estimated at 105 minutes in the adsorption on the pieces of date stems with relatively low levels (73% for methylene blue and 67% for basic fuchsin). The effect of the various operating parameters on the discoloration rate of the dyes showed that the adsorption rates depend on the pH of the solutions, the best discoloration rates were obtained at the natural pH of the solutions (pH = 6.62 for methylene blue and pH = 8.49 for basic fuchsine). The elimination of dyes decreases with the increase of the initial dye concentration, and increases with the increasing of adsorbent mass with better rates at 0.1g powder and 5g stem pieces. The structural characterization by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of f the date stems powder after adsorption of the dyes showed an intensity reduction of the characteristic peaks of the hydroxyl groups and the apparition of novel peaks characteristic of amine groups indicating thus the fixation of dyes on the on the biomaterial.

.

Key words: Date stems, methylene blue, basic fuchsin, dyes, adsorption

Remerciement

Je remercie tout d'abord, ***ALLAH*** *de m'avoir donné la santé et la volonté pour terminer ce travail.*

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Hall technologique de l'Université Yahia Fares de Médéa, sous la direction du ***Mme Benaissa Faiza.***

Je remercie vivement ma promotrice ***Mme. Benaissa Faiza,*** *maître de conférences à l'université Yahia Fares de Médéa, qui m'a extrêmement aidé pour réaliser ce travail avec sa disponibilité, son savoir-faire, ses conseils, son guide constant, sa patience et tolérance et sa gentillesse.*

Je tiens à remercier vivement ***Mme. Terkman Naila*** *maitre de conférences à l'université de Médéa d'avoir accepté de présider ce jury, et* ***Mme : Fergani Zineb*** *Maitre de Conférences à l'Université Médéa, d'avoir pris le temps d'examiner ce modeste travail.*

Je remercie aussi l'équipe du Hall technologie de l'université de Médéa et toute l'équipe de laboratoire d'analyse physico-chimique surtout

Melle. Benhaoua Meriem *pour son aide constant.*

À tous mes collègues et amis qui m'ont soutenu et encouragé pour terminer ce travail.

Dédicaces

À ma mère, Tu m'as donné la vie, La tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.

À mon père, L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

À ma chère sœur : Sarah.

À mes chers frères : Mohamed et Amir.

À toute ma famille et mes meilleurs amis.

Sommaire

RESUME

REMERCIEMENTS

DEDICACE

SOMMAIRE

LISTE D'ABREVIATION

LISTE DES SYMBOLES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I: Généralités sur les Colorants

I.1 Introduction ……...……...……3

I.2 Définition du colorants……..3

I.3 Les colorants organique…….3

I.4 Historique……..3

I .5 Origine des colorants……4

I .5.1 Les colorants naturels.....…..4

I .5 .1.1 D'origine végétale…….....…..4

I .5 .1.2 D'origine animale …….…….....4

I .5 .2 Les colorants synthétiques…….....5

I .6 Couleur et structure chimique…….…….5

I .7 Classification et groupements chromophoriques des colorants…..……....6

I .7.1 Groupe chromophore.....….....8

I .7.2 Groupe auxochrome…….…….....9

I.7.3 Classification selon la nature chimique…….....9

I.7.3.1 Les colorants azoïques…….....……..…..9

I.7.3.2 Les colorants anthraquinoniques……...….....…10

I.7.3.3 Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane…….....10

I.7.3.4 Les colorants polyméthiniques ……..….....11

I.7.3.5 Les colorants au soufre…….....11

I.7.3.6 Les colorants d'alambic…….....…12

I.7.3.7 Les colorants quinoléiques…….....12

I.7.3.8 Les colorants indigoïdes…….....12

I.7.3.9 Les colorants xanthènes…….....…13

I.7.3.10 Les colorants nitrés et nitrosés…….....13

I.7.4 Classification tinctoriale……..…….....13

I.7.4.1Colorants réactifs…….....14

I.7.4.2 Colorants directs…….....14

I.7.4.3 Colorants dispersés….....14

I.7.4.4 Les colorants acides ou anioniques….....14

I.7.4.5 Les colorants basiques ou cationiques….....15

I.7.4.6 Les colorants à mordants….....15

I.7.4.7 Les colorants de cuve.....….15

I.8 Utilisation des colorants……..16

I.9 Toxicité des colorants……..16

I.10 Conclusion……16

Chapitre II: Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction…….....17

II.2. Généralité sur l'adsorption……17

II.3. Définition de l'adsorption…….17

II.4.Types d'adsorption……18

II.4.1.L’adsorption physique (Physisorption)……...18

II.4.2.L’adsorption chimique (Chimisorption)……..18

II.5 Description du phénomène d’adsorption.....19

II.6 Capacité d’adsorption.....20

II.7 Isothermes d'adsorption.....21

II.8 Classification des isothermes d'adsorption.....21

II.8.1 La classe S.....22

II.8.2 La classe L.....22

II.8.3 La classe H.....22

II.8.3 La classe C.....23

II.9 Modèles d’isothermes.....23

II.9.1. Isotherme de Langmuir……..……...23

II.9.2. Isotherme de Freundlich……..…..……..25

II.9.3. Isotherme de B .E .T……..……26

II.10 Les paramètre influençant l’adsorption.....27

II.11 Conclusion.....27

Chapitre III : Biomatériau adsorbant

III.1 Introduction.....28

III.2 Définition du palmier dattier.....28

III.3 Description.....28

III.4 Composition des tiges de dattes.....29

III.4.1 La cellulose.....30

III.4.2 Les hémicelluloses.....30

III.4.3 La lignine.....31

III.5 Situation de la culture du palmier dattier en Algérie.....31

Chapitre IV: Matériels et méthodes

IV.1 Introduction.....33

IV.2 Préparation et caractérisation des tiges de palmiers 33

IV.2.1 Préparation des tiges de dattes.....33

IV.2.2 Préparation des morceaux de tiges de dattes.....34

IV.2.3. Préparation de la poudre des tiges.....34

IV.3. Caractérisation des tiges de dattes.....35

IV.3.1. Analyse granulométrique.....35

IV.3.2.Mesure de pH.....35

IV.3.3. Mesure de conductivité.....35

IV.3.4. Taux d'humidité. 35

IV.3.5.Taux de cendre.....35

IV.3.6. Analyse par FTIR.....36

IV.4. Préparation des solutions de colorants et appareils de mesure.....36

IV.4.1. Préparation des solutions des colorants pour spectroscopie UV/Visible.....38

IV.4.2. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible.....38

IV.4.3. Détermination de la longueur d'onde maximale.....39

IV.4.4.Etablissement de la courbe d'étalonnage.....40

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1 Introduction 43

V.2. Caractérisation des tiges de dattes.....43

V.2.1. Caractérisation physico-chimique.....43

V.2.2. Analyse des tiges de dattes par spectrophotométrie FTIR.....44

Sommaire

V.3. Adsorption des colorants sur La poudre des tiges de dattes.....45

V.3.1.Introduction.....45

V.3.2.Effet du temps de contact.....45

V.3.3. Effet du pH.....46

V.3.4 Effet de la masse des TD en poudre.....48

V.3.5. Effet de la concentration initiale.....49

V.3.6. Aspects des solutions colorées.....51

V.3.7. Isotherme d'adsorption.....52

V.4. Adsorption des colorants sur les morceaux des tiges de dattes.....54

V.4.1 Effet du temps de contact.....54

V.4.2. Effet du pH.....55

V.4.3 Effet de la masse des TD en morceaux.....55

V.4.4. Effet de la concentration initiale.....56

V.5. Analyse de TD par spectrophotométrie FTIR après l'adsorption des différents colorants étudiés.....59

V.6. Conclusion 61

CONCLUSION GENERALE 62

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liste des abréviations

A : Absorbance.

A’ : Constante liée à l’énergie d’interaction avec la surface

ADN : acide désoxyribonucléique

ARN : acide ribonucléique

BET : Méthode de Brunnauer, Emett et Teller pour mesurer de la surface spécifique

BM : bleu de méthylène.

Cte : Constante.

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier.

FB : fuchsine basique

IR : infrarouge

Kf : Constante de freundlich.

pH : potentiel hydrogène.

R : le rendement de décoloration.

TD : tiges des dattes

pTD : poudre de tige des dattes

UV : Ultraviolet.

Liste des symboles

C : concentration (mg/l).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/l).

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l' instant « t ».

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre (mg/l).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

I_0: L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

L : Epaisseur de la cellule optique.

m : Masse du support (g).

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (mg/g).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

Q_m : Quantité ultime de soluté adsorbé (mg).

S : surface (cm^2).

T : Température (C°).

t : temps (min).

V : Volume de solution (substrat) (L).

λ_{max}: Longueur d'onde maximale.

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

α : Coefficient d'adsorption.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

Liste des figures

Figure I. 1 : Principaux chromophores…….…….....8
Figure I. 2 : Colorant Azoïque……..……....10
Figure I. 3 : Colorant Anthraquinonique……...…….....10
Figure I. 4 : Colorant Triphénylméthane……...……...11
Figure I. 5 : Colorant Diphénylamine……...……..….11
Figure I. 6 : Colorant Polyméthiniques…….....…….....11
Figure I. 7 : Colorant Phtalocyanines…….……...…….…….12
Figure I. 8: Colorant Indigoïde……...…….…….……...13
Figure I. 9 : Colorant Xanthènes……..…….……..…….. ..13
Figure I. 10 : Colorant Nitrés et Nitrosé……..…….……...13
Figure I. 11 : Colorant Direct……..…….……. ……..14
Figure I. 12 : Colorant à Mordant ……...……15
Figure I. 13 : Colorant de Cuve ……...……...15
Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique.....18
Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux 20
Figure II.3 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.....21
Figure II.4 : Modèle d'adsorption en monocouche.....23
Figure II.5 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir.....24
Figure II.6 : Isotherme d'adsorption.....25
Figure II.7 : Courbe expérimentale de Freundlich.....26
Figure II.8 : Modèle d'adsorption en multicouches.....27
Figure III.1 : Différentes parties d'un palmier dattier 29
Figure III.2 : secteur des composants majeur des tiges de dattes.....29
Figure III.3 : Structure moléculaire de la cellulose.....30
Figure III.4 : Structure des hémicelluloses.....30
Figure III.5 : Structure d'une lignine.....31
Figure IV.1 : Spectrophotomètre FTIR-8400.....37

Liste des figures

Figure IV.2 : Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240.....37
Figure IV.3: Spectre UV/Visible du Fuchsine basique.....38
Figure IV.4: Spectre UV/Visible du bleu de méthylène.....39
Figure IV.5: Les différentes concentrations de fuchsine basique.....39
Figure IV.6: Courbe d'étalonnage de fuchsine basique à λmax.....40
Figure IV.7: Les différentes concentrations de bleu de méthylène.....41
Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à λmax.....41
Figure V.1 : les tiges de dattes après lavage.....42
Figure V.2 : la poudre des tiges de dattes.....43
Figure V.3 : les morceaux des tiges de dattes.....43
Figure V.4 : Spectre FTIR des tiges de dattes.....45
Figure V.5 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants BM et FB sur la poudre de TD.....47
Figure V.6 : Effet du pH initial sur l'adsorption des colorants sur les TD.....48
Figure V.7 : Effet de la masse sur l'adsorption des colorants sur les TD en poudre.....49
Figure V.8 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants à C =2 mg/L.....50
Figure V.9 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants à C =6 mg/L.....50
Figure V.10 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants à C =8 mg/L.....51
Figure V.11 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants à C =10 mg/L.....51
Figure V. 12 : La décoloration du BM et FB.....52
Figure V.13 : Représentation graphique des isothermes d'adsorption des colorants sur la poudre de tiges des dattes.....53
Figure V.14 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants sur les TD 54
Figure V.15 : Effet du pH initial sur l'adsorption des colorants sur les TD……..55
Figure V.16 : Effet de la masse sur l'adsorption des colorants sur les TD en morceaux.....56
Figure V.17 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants à

Liste des figures

C =2 mg/L.....57
Figure V.18 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants à
C =6 mg/L.....57
Figure V.19 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants à
C =8 mg/L.....58
Figure 20 : La décoloration des trois différentes concentrations du BM
et FB.....58
Figure V.21 : Spectre FTIR de TD après adsorption de BM.....59
Figure V.22 : Spectre FTIR de TD après adsorption de FB.....60

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification standard des colorants.....7

Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....9

Tableau II.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption 19

Tableau III.1 : principaux régions de culture du palmier dattiers.....32

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques de FB.....35

Tableau IV.2 : Caractéristiques physico-chimiques de BM.....35

Tableau IV.3: Absorbance à 544 nm en fonction de la concentration de FB…….....40

Tableau IV.4: Absorbance à 676 nm en fonction de la concentration de BM.....41

Tableau V.1 : Caractérisations des tiges de dattes.....43

Introduction générale

De tout temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration, de l'artisanat ou de la teinturerie. Nous nous sommes alors intéressés aux colorants, indispensables aux Hommes pour améliorer l'esthétique de leur vie quotidienne. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres. Pour leurs majorité, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux. Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Les effluents de l'industrie sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradable et leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. De ce fait, une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, et qui contribuerait à lutter contre la pollution s'impose [1-3].

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entres eux. Il plusieurs techniques de traitement ont été abordées, parmi elles se trouvent les techniques physiques, chimiques et biologiques qui ont été développées et testées dans le traitement des effluents chargés en colorants. Parmi les procédés classiques de traitement des rejets colorés, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre [1-3]

Notre travail de recherche a pour but la valorisation d'un déchet naturel lignocellulosique en l'occurrence les tiges de dattes comme biosorbant pour adsorber des colorants contenus dans l'eau et de voir la performance de notre procédé de traitement on étudiant l'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination des colorants.

Ce mémoire s'organise en cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse biographique qui rassemble des données sur les colorants, leur utilisation leur toxicité ainsi que leur mode d'élimination.
- Le deuxième chapitre porte des généralités sur l'adsorption et ses différents modèles.
- Le troisième chapitre décrit la biomasse végétale utilisée dans notre étude « Tiges de dattes », ces origines et ces propriétés physico-chimiques.
- Le quatrième chapitre est fondé sur la description du matériel et des différentes méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
- Le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'élimination des colorants à savoir le bleu de méthylène et la fuchsine basique par adsorption. Pour ce faire, deux échantillons de bioabsorbant ont été préparés: la poudre de tiges des dattes et les morceaux de tiges des dattes. L'influence des différents paramètres expérimentaux sur le taux de décoloration des colorants sera étudiée, suivie par une caractérisation structurale par infrarouge des solutions traitées et des adsorbants obtenus après adsorption des différents colorants.

Et enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale, dans laquelle nous présentons les principaux résultats obtenus et des perspectives.

Chapitre I
Généralités sur les colorants

I.1. Introduction

« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière » Goethe, La théorie des lumières, 1810. Cette citation illustre à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur.

Les colorants sont omniprésents. Ce sont des composés chimiques organiques qui peuvent être naturels ou de synthèse. Ils se fixent à une matière durablement afin de la faire changer de couleur. On les retrouve dans l'industrie textile, la chimie, la biologie ainsi que dans l'agroalimentaire [1- 5]

I.2. Définition du colorant

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite et modifie sa couleur. Ils sont présents par exemple dans les encres, les aliments, les matières plastiques. [6]

I.3.Les colorants organiques

Les colorants organiques (espèces chimiques organiques) peuvent être des colorants à condition d'absorber une partie des lumières colorées du spectre visible. Une telle absorption est rendue possible grâce à des groupements dits « chromophores » constitués d'une série d'au minimum sept doubles liaisons conjuguées.

Le domaine des longueurs d'ondes des rayonnements absorbés (la couleur de l'espèce chimique) dépend du nombre total de doubles liaisons conjuguées mais aussi de la présence de groupement dits « auxochrome » qui vient accentuer les effets de la conjugaison. Plus le nombre de liaisons conjuguées et de groupement auxochromes est important et plus longueurs d'ondes des lumières absorbées augmente [6].

I.4. Historique

Les pigments et les colorants sont des matières colorantes organiques ou minérales, naturelles ou synthétiques, utilisées pour apporter une couleur déterminée à un milieu ou une surface.

- Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.
- Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.

• 16ème siècle : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale)

• 19ème siècle : les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement.

• 1834 : F.F. Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (L'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).

• 1856 : W.H. Perkin synthétise la mauvéine et construit la 1ère grande usine de colorants synthétiques. [14]

I .5.Origine des colorants

Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine naturels ou ceux issus de la synthèse chimique.

I.5.1. Les colorants naturels

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne végétal. [14]

I .5 .1.1. D'origine végétale

L'alizarine ($C_{14}H_8O_4$) et la purpurine ($C_{14}H_8O_5$) sont des substances colorantes rouges extraites des racines de Rubia tinctorum plus connue sous le nom de garance qui est une plante herbacée des régions chaudes et tempérées. D'autres colorants rouges sont tirés de plantes comme la betterave, certains arbres ou lichens [14].

I .5.1.2. D'origine animale

La pourpre de Tyr, qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain, provient d'un mollusque de la Méditerranée, le murex.une cochenille du Mexique, Coccus cacti (car on la trouve sur les cactus), fournit un rouge écarlate, le carmin, utilisé pour la teinture de la laine et de la soie et maintenant utilisé dans l'industrie agroalimentaire (E120) et dans la fabrication des cosmétiques, enfin, Kermès ilicis (appelée kermès ou «cochenille des teinturiers ») a servi à teindre des textiles en écarlate [14].

I .5 .2. Les colorants synthétiques

Les principaux colorants sont aujourd'hui d'origine synthétique. En 1856, William Henry Perkin découvre le premier colorant de synthèse : la mauvéine. Ces colorants sont cependant parfois problématiques. Le plus souvent, ils sont identifiés comme cancérigène, par exemple le E129 qui est un colorant rouge utilisé pour de nombreux aliments. Nous pouvons aussi observer que certains colorants sont allergisants.

Les colorants synthétiques ont été conçus afin d'avoir une durée de vie plus longue que les colorants naturels. Ils donnent des couleurs plus intenses.

De plus, ils sont utilisés en plus petites quantités et donc moins onéreux que les colorants naturels [16].

Aujourd'hui plus de 5000 colorants synthétiques sont disponibles donnant naissance à une industrie mondiale représentant plusieurs milliards de dollars. Ils sont plus populaires que les colorants naturels, et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an. Car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance. Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille.

En général, ce sont les composés organiques insaturés et / ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants .Une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant.

Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [14].

I .6. Couleur et structure chimique

Dans une molécule, les électrons possèdent une énergie associée à l'orbitale moléculaire qu'ils occupent. Les différents niveaux d'énergie électronique sont quantifiés et généralement très distants les uns des autres de sorte que les transitions correspondantes mettent en jeu des énergies importantes de l'ordre de 400 kJ mol-1. Seul un rayonnement suffisamment énergétique, donc de courte longueur d'onde, peut les provoquer et pratiquement les spectres électroniques sont observés dans l'ultraviolet ou éventuellement dans le visible.

Dans l'ultra violet (200-400 nm), on observe une absorption associée à la présence de groupes chromophores non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électron dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaison multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption. Si l'absorption reste limité au domaine de l'ultraviolet, la substance est incolore.

Mais si elle a lieu dans le domaine du visible, la substance apparaît colorée, par exemple en jaune si l'absorption a lieu dans le violet, en rouge si elle a lieu dans le vert et c'est le cas des colorants pouvant contenir un grand nombre de doubles liaisons conjuguées. Aussi pour être un colorant une substance doit absorber une partie de la lumière visible.

Ces molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes auxochromes, "rehaussant" la coloration et dont les doublets libres participent également au système conjugué entraînant ainsi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. [15]

I .7. Classification et groupements chromophoriques des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent.

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique).

De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique. Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Ces deux termes sont traduits en anglais par *pigment* et *dyes*, respectivement.

Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique ou il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour fixer un substrat, doit être mélangé à certains additifs [63, 64]. Le processus de coloration (*dyeingprocess*) est généralement réalisé en phase liquide (le colorant étant partiellement, voire totalement soluble dans le solvant) et, contrairement au pigment, le colorant doit posséder une affinité spécifique avec son substrat**.**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche

en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense, le tableau (I.1) représente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. Un auxochrome est dans une molécule, un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore.

Ces groupes auxochromes augmentent la délocalisation électronique, modifiant ainsi les énergies d'adsorption donc les coefficients d'extinction molaires et les fréquences d'adsorption, alors qu'un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de double et de simples liaisons.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy,alkoxy…) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [5].

Tableau I.1 : Classification standard des colorants [21]

Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique	Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application
- Colorants acides - Colorants directs - Colorants à mordants	- Colorants de cuves - Colorants au soufre - Colorants azoïque
Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique - Colorants basiques	**Classe spéciale des colorants** - Colorants dispersés - Colorants solubles - Pigments - Colorants naturels

I .7.1. Groupe chromophore

Un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons (voir figure I.3). L'existence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons conjuguées dans une molécule organique, ou l'association avec un ou plusieurs auxochromes, crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident et ainsi l'absorber. Les chromophores sont donc responsables de l'aspect coloré des colorants organiques comme tente de l'expliquer la théorie de Witt. En effet, certains rayonnements sont absorbés tandis que d'autres sont reflétés, diffusés ou transmis [19].

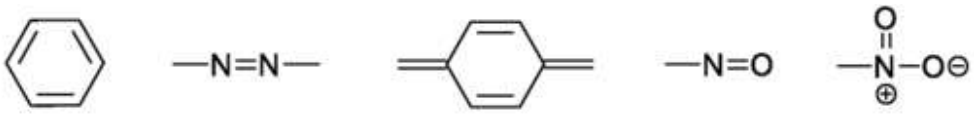


Figure I. 1 : Principaux chromophores

Les chromophores déterminent la coloration des molécules. Les différents types identifiés sont :

- Un chromophore qualifié de radical : c'est à dire un atome seul dont une couche n'est pas saturée. Un carbone entouré de sept électrons au lieu de huit par exemple
- Un chromophore ionique : Par exemple dans le triphényl méthyle: **$(C_6H_5)_3 - C^+$**

-Un chromophore bipolaire où un atome est plus électronégatif que l'autre comme le groupe carbonyle C = O où le carbone est saturé mais où la double liaison est plus attirée par l'oxygène. Où le carbone est un cation (il ne possède plus que trois électrons périphériques). Il formera trois doublets et sera entouré uniquement de six électrons et ne sera pas saturé, il s'agit d'un carbocation.

La théorie qui unie la constitution chimique d'une molécule à sa couleur à été élaborée progressivement, chaque théorie nous rapproche encore plus d'une théorie plus précise, on peut classer les colorants en fonction de la nature de leur groupe chromophore, on distingue ainsi plusieurs familles de colorants [17].

I .7.2. Groupe auxochrome

Les groupes auxochromes, qui permettent la fixation des colorants sur les substrats, sont essentiellement :

- Des groupes acides, permettent aussi une meilleure solubilité dans l'eau.
- Des groupes basiques (surtout du **-NH2 et SO3-** parfois).

Pour fixer les atomes chromophores sur le "substrat", les auxochromes peuvent par exemple utiliser leur forme polaire, c'est-à-dire sous forme d'ion. En effet, leur électronégativité crée des liaisons ioniques qui fixent le colorant sur le substrat.

La deuxième propriété importante des groupes auxochromes est "d'amplifier la couleur", c'est-à-dire d'élargir les bandes d'absorption. Ils peuvent le faire vers les petites longueurs d'onde (effet hypsochrome) ou vers les grandes (effet bathochrome) croissante [20], le tableau suivant présente les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Tableau I-2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [21]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire ($-NH_2$)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire ($-NR_2$)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO2)	Alkoxyl (-OR)
Sulfur (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.7.3. Classification selon la nature chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

I.7.3.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (figure I.2) [22- 24].

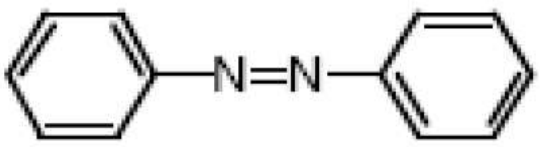


Figure I. 2 : Colorant Azoïque

I.7.3.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus, importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose (voir figure I.3) [25].

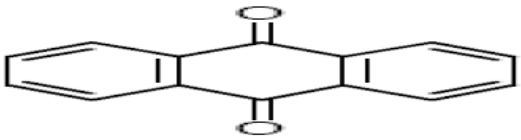


Figure I. 3 : Colorant Anthraquinonique

I.7.3.3.Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent découvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [25].

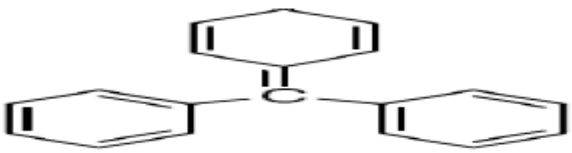


Figure I. 4 : Colorant Triphénylméthane

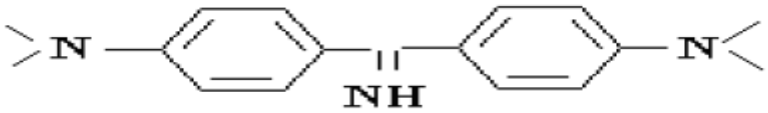


Figure I. 5 : Colorant Diphénylamine

I.7.3.4. Les colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (**-CH=)** ou (**-CR=)** (figure I.6) [25].

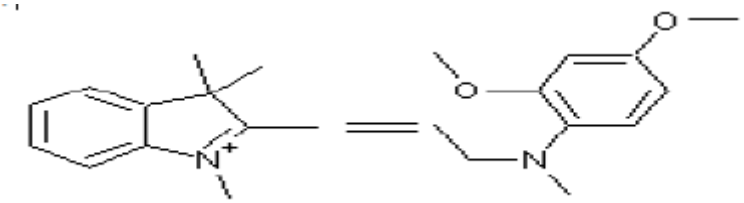


Figure I. 6 : Colorant Polyméthiniques

I.7.3.5. Les colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [25].

I.7.3.6. Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leyco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [26].

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Figure I.7) [25].

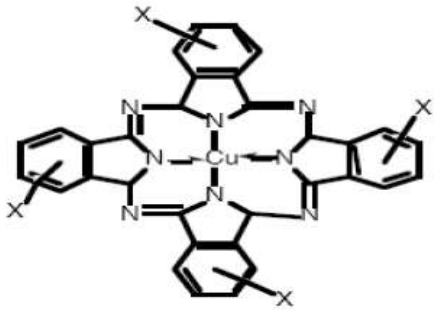


Figure I. 7 : Colorant Phtalocyanines

I.7.3.7. Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quilonéine et n-quilondiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements amino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [26]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

I.7.3.8. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (figure I.8) tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, leshomologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilises comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales [27,28]

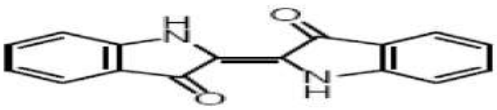


Figure I. 8: Colorant Indigoïde

I.7.3.9. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout

bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (figure I.9) [29 ,30].

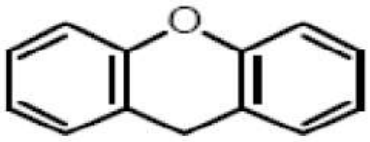


Figure I. 9 : Colorant Xanthènes

I.7.3.10. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre etrelativement 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 (-NO2) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). (voir figure I.10) [29 ,30]

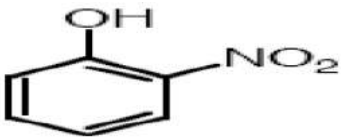


Figure I. 10 : Colorant Nitrés et Nitrosé

I.7.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

I.7.4.1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type thiazidiques ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [30].

I.7.4.2. Colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négative sélectrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

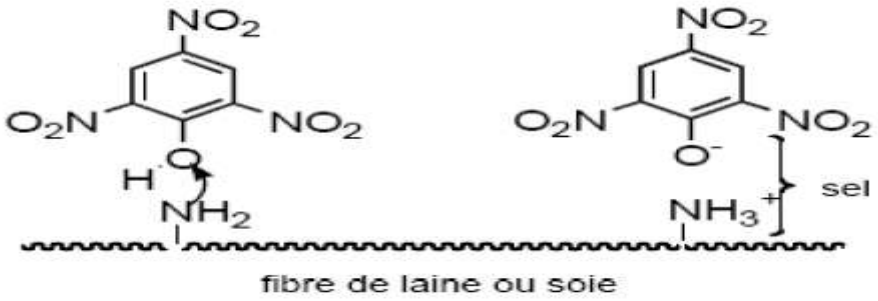


Figure I. 11 : Colorant Direct [31]

I.7.4.3. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.7.4.4. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [31].

I.7.4.5. Les colorants basiques ou cationiques

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

I.7.4.6.Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (figure I.12).

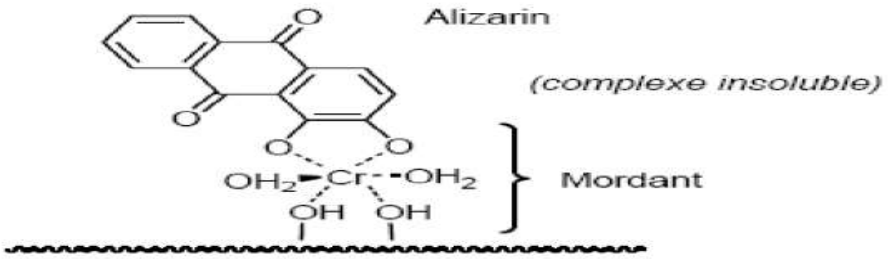


Figure I. 12 : Colorant à Mordant [31]

I.7.4.7. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par le ré oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim (voir figure I.13)

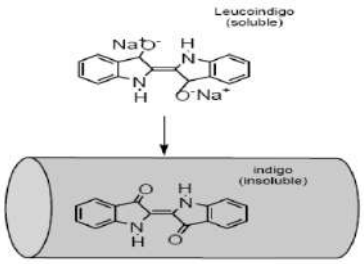


Figure I. 13 : Colorant de Cuve [31]

I.8.Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques)
- encre, papier (imprimerie)
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire)

- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques)
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...)
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [31]

I.9. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui différent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [32 ,33] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb.

Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [34].

I.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une synthèse bibliographique sur les colorants qui sont de plus en plus utilisés dans diverses industries. Mais ces colorants posent des problèmes majeurs dans leur dégradation et leur élimination surtout s'ils sont présents dans les effluents en raison de leur teneur élevée en matière organique, ce qui provoque des effets nocif pour l'environnement et la santé humaine.

Chapitre II
Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

Différentes techniques de dépollution des effluents sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la coagulation- floculation, l'échange ions, l'Electrolyse, les procédés membranaires, l'extraction liquide- liquide et l'adsorption, etc. Ce dernier procédé est le plus utilisé dans la réduction de la concentration des polluants dans les effluents. Néanmoins, La plupart de ces techniques présentes des couts d'exploitation élevés et dans certains cas, sont limités en termes de rendement d'élimination des métaux [37].

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [38].

II.2. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [39]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique [38].

II.3. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [38].

II.4. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

II.4.1. L'adsorption physique (Physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.1).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [40].

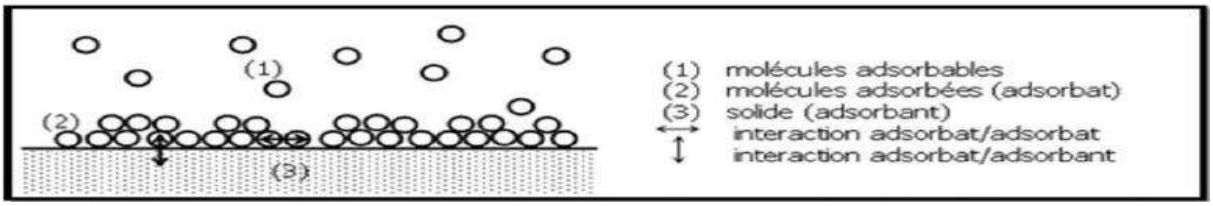


Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique

II.4.2. L'adsorption chimique (Chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.

- ✓ La non-réversibilité.
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [39].

Tableau II.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption [41]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6Kcal/mole	< 10Kcal/mole
Température du Processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

II.5. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure suivante représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [42]**.**

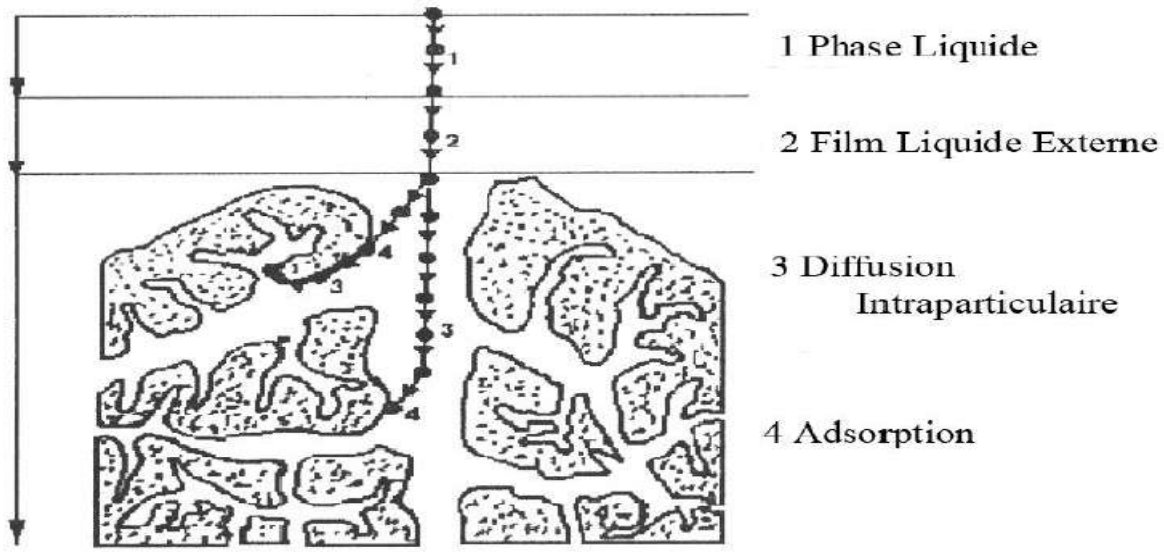


Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [43]

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

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [44].

II.6.Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.…) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc.…). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \qquad (II.1)$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t=0.

$\boldsymbol{C_t}$ **:** Concentration du substrat (mg/l) à l' instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [45,46].

II.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [45,46]

Elles permettent essentiellement:

- ✓ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ✓ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ✓ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

II.8.Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue 4 principales classes d'isotherme d'adsorption: la classe **S** (Sigmoïde), la classe **L** (Langmuir), la classe **H** (Haute affinité) et la classe **C** (partition Constante).

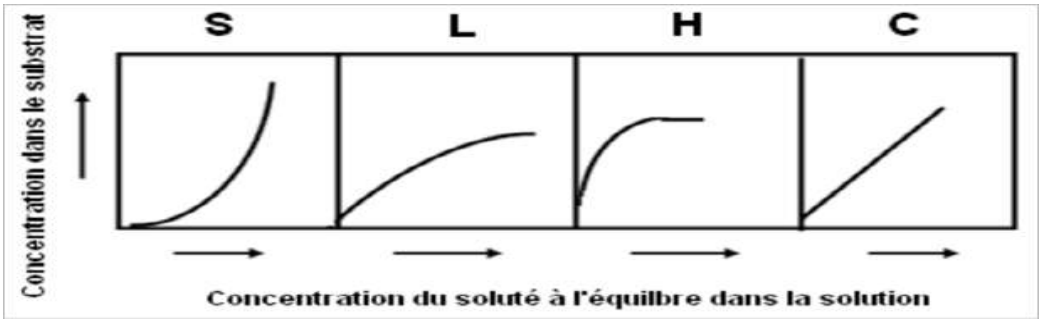


Figure II.3 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [47].

La classification des différentes isothermes tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses [48].

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

II.8.1. La classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [49].

II.8.2 La classe L

Les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales [49].

II.8.3 La classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [49].

II.8.4 La classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [49]**.**

II.9 Modèles d'isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de Langmuir et celle de Freundlich.

II.9.1 Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques [45,50]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [51].

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai [52].

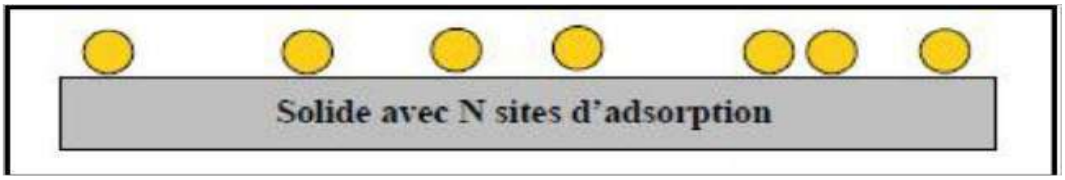


Figure II.4 : Modèle d'adsorption en monocouche [52].

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$\mathbf{Q_e}=\frac{\mathbf{Q_0}\,.\mathbf{aC_0}}{\mathbf{1+aC_e}} \qquad \text{(II.2)}$$

Avec :

$\mathbf{Q_e}$: Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

$\mathbf{Q_0}$: Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

$\boldsymbol{\alpha}$: Coefficient d'adsorption.

$\mathbf{C_e}$: Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle à pour équation :

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{Qe}}=\frac{\mathbf{1+aCe}}{\mathbf{Q_0}\,.\mathbf{Ce}}=\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{Qe}\,.\mathbf{aCe}}+\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{Q_0}} \qquad \text{(II.3)}$$

Cela permet de déterminer les paramètres : Q0et α En représentant :

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{Qe}}=\boldsymbol{f}\left(\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{Ce}}\right) \qquad \text{(II.4)}$$

Nous pouvons déduire a partir de la figure suivante :

$\mathbf{Q_0}$, à partir de l'ordonnée à l'origine. $\boldsymbol{\alpha}$, à partir de la pente.

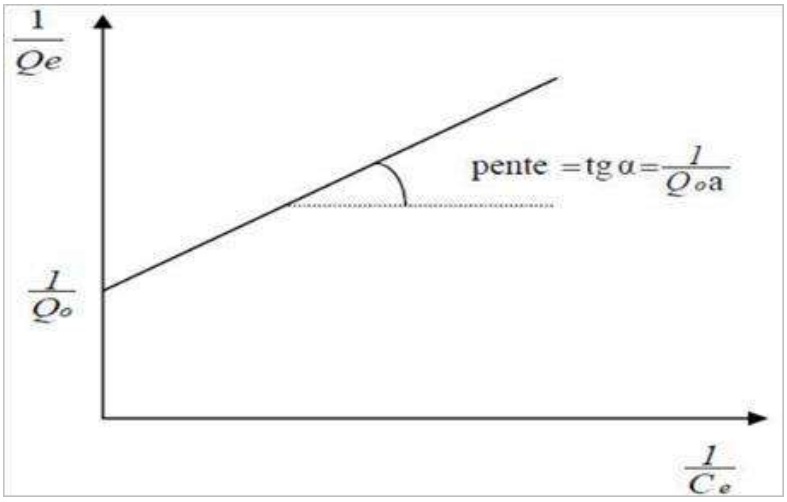


Figure II.5 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir.

On peut également déduire Q_0 à partir de la courbe expérimentale représentée par $Q_e = f(C_e)$ et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation.

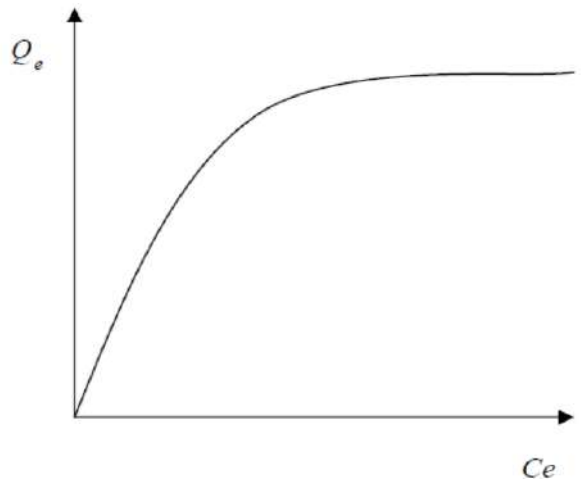


Figure II.6 : Isotherme d'adsorption.

II.9.2 Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au

sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:

$$\boldsymbol{Q_e = K_f . C_e^{\frac{1}{n}}} \qquad \text{(II.5)}$$

Ou :

Qe : Capacité d'adsorption en (mg/g).

Kf : Constante de Freundlich.

1/n : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$$\boldsymbol{\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e} \qquad \text{(II.6)}$$

Cela permet la détermination de K_f et de $\frac{1}{n}$, en representant :

$$\boldsymbol{\ln Qe = f(\ln Ce)} \qquad \text{(II.7)}$$

On note que : pour $\frac{1}{n}$ >1**,** On a une forte adsorption tandis que pour $\frac{1}{n}$ < 1, on a une faible adsorption.

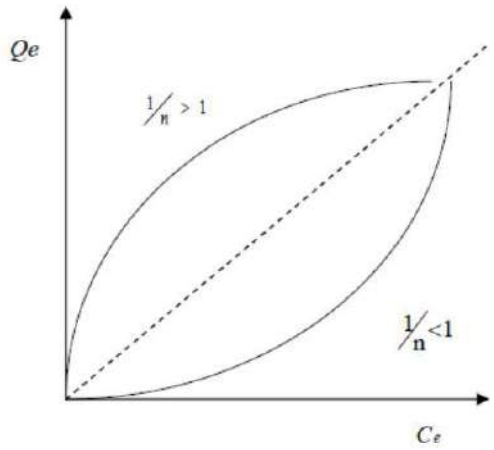


Figure II.7 : Courbe expérimentale de Freundlich

II.9.3 Isotherme de B .E .T

Pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche (figure suivante) [52].

L'isotherme de B .E .T est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur les hypothèses suivantes :

- chaque couche adsorbée a l'équation de Langmuir.
- La chaleur d'adsorption à partir de la 2éme couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur.
- la chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\mathbf{Q=}\boldsymbol{Q_m}\mathbf{\ .\ A\ .Ce\ /\ [(Cs\ -Ce)\ [1+\ (A-1)\ Ce/Cs]} \quad \text{(II.8)}$$

Où :

Q : Quantité de soluté adsorbée (mg).

Ce : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg).

Cs : Concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat (mg/l) .

A : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

$\boldsymbol{Q_m}$: Quantité ultime de soluté adsorbé (mg) [53].

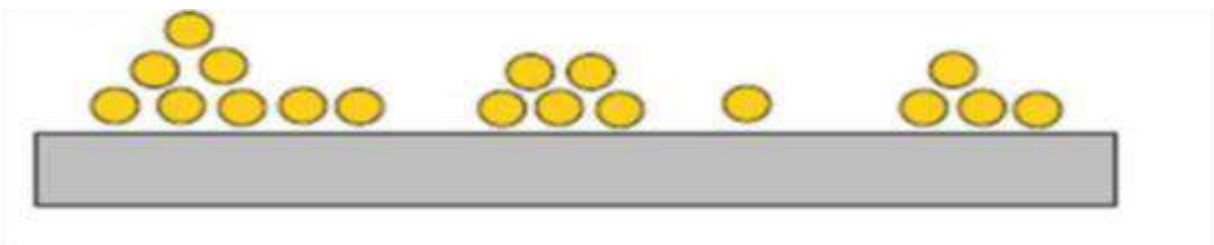


Figure II.8 : Modèle d'adsorption en multicouches [52].

II.10. Les paramètre influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,…), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules…) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques…) [54].

II.11. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons définie l'adsorption comme étant une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isothermes d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

III.1. Introduction

Dans le Sahara algérien, le palmier dattier est le pilier des écosystèmes oasiens où il permet de limiter les dégâts d'ensablement, joue un rôle protecteur contre le rayonnement solaire intense pour les cultures sous-jacentes (arbres fruitiers, cultures maraîchères et céréales). Par sa présence dans ces zones désertiques, les diverses formes de vies animales et végétales, indispensables pour le maintien et la survie des populations, sont possibles.

Il a de plus un rôle socioéconomique majeur pour les populations de ces régions pour lesquelles il fournit d'une part un fruit, la datte dont les qualités alimentaires sont indéniables et qui constitue une source de revenus très appréciables pour plus de 100 000 familles du Sud algérien avec 9 % des exportations agricoles, d'autre part une multitude de sous produits (culinaire, artisanal et menuiserie…)[55] .

III.2. Définition du palmier dattier

Le palmier dattier ou dattier (Phoenix dactylifera L.) est une plante monocotylédone de la famille des Arécacées (Palmiers) et de la sous-famille des Coryphoideae, largement cultivé d'abord pour ses fruits : les dattes. Dans l'agriculture d'oasis saharienne, c'est la plante qui domine la strate arborée des arbres fruitiers qui poussent à son ombre et qui, eux-mêmes, couvrent cultures maraîchères, fourragères, voire céréalières. A priori, on ne connaît pas cette espèce à l'état spontané (sauvage), mais sub-spontané (échappée de culture) [56].

III.3 .Description

Le palmier dattier est un grand palmier de 15 à 30 m de haut, au stipe (simili-tronc) cylindrique, portant une couronne de feuilles (les palmes). Les feuilles sont pennées, finement divisées et longues de 4 à 7 mètres. L'espèce est dioïque : les fleurs mâles et femelles sont portées par des individus différents. Les inflorescences mâles ou femelles, appelées spadices, sont enveloppées d'une très grande bractée membraneuse, la spathe. Les fleurs femelles ont trois carpelles indépendants, dont un seul se développe pour former la datte. Du fait de la longueur de la phase végétative du palmier, on ne peut connaître le sexe d'un plant qu'après 6 à 8 ans. Les fruits sont appelés dattes et sont groupés en régimes : ce sont des baies, à chair sucrée entourant un « noyau » osseux qui est en fait la graine [56].

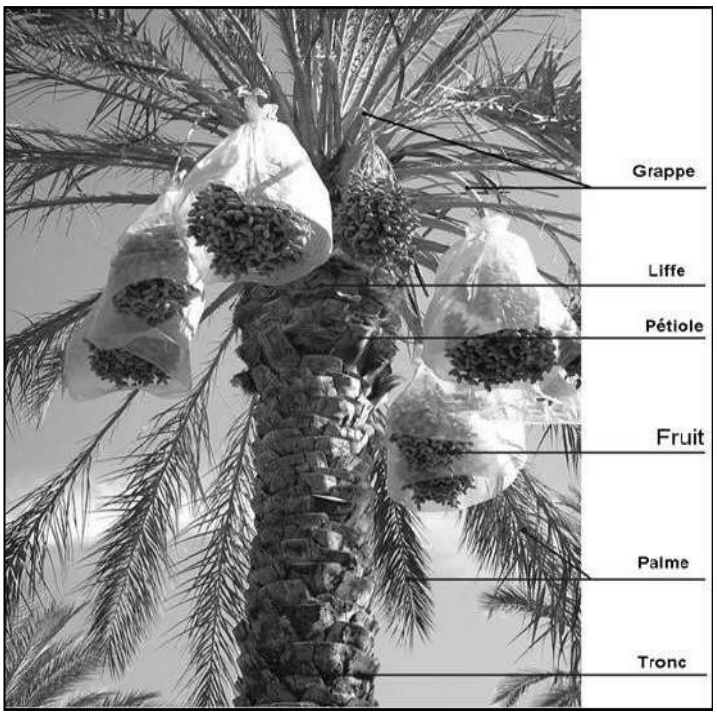


Figure III.1 : Différentes parties d'un palmier dattier [65]

III.4 Composition des tiges de dattes

Les tiges de dattes sont d'origine ligno-cellulosique qui est constituée de trois composants majeurs : la cellulose, les hemicelluloses et la lignine. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hemicelluloses et 10-25 % de lignine [57]. On estime que la quantité de biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes [58].

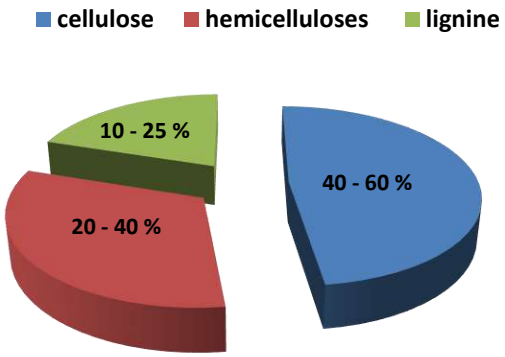


Figure III.2 : secteur des composants majeur des tiges de dattes

III.4.1. La cellulose

La cellulose est un polymère d'origine naturelle le plus abondant et aussi le plus intéressant technologiquement. Les fibres cellulosiques proviennent habituellement du bois, soit des feuillus soit des résineux (conifères) mais ce sont également des fibres de tiges et feuilles comme les pailles de céréales [59 – 62].

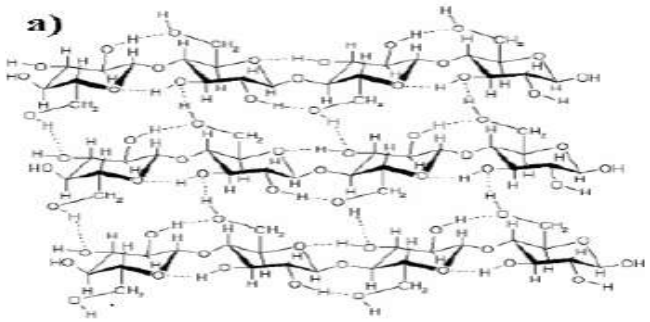


Figure III.3 : Structure moléculaire de la cellulose

III.4.2. Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est une famille de composés hétéropolysaccharidiques variés. Les unités monomériques de ces macromolécules glucidiques sont des pentoses (principalement xylose et arabinose), des hexoses (principalement glucose, mannose, galactose,
rhamnose et fucose) et des acides carboxyliques (principalement les acides mannuronique et galacturonique). Les unités monomériques sont assemblées en chaînes ramifiées et constituent des macromolécules de nature amorphe qui diffèrent par les associations diverses d'oses et d'acides glucidiques, de degré de polymérisation variant de quelques dizaines à plusieurs centaines d'unités monomériques [60].

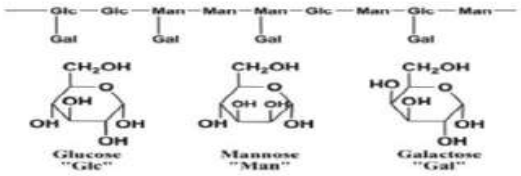


Figure III.4 : Structure des hémicelluloses

III.4.3. La lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième macromolécule présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé in situ ayant une structure très complexe qui varie aussi en fonction de l'espèce et de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc. [61]

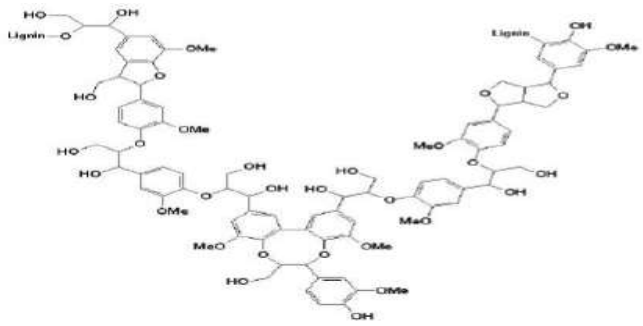


Figure III.5 : Structure d'une lignine

III.5. Situation de la culture du palmier dattier en Algérie

L'Algérie est un pays phoenicicole classé au sixième rang mondial et au premier rang dans le Maghreb pour ses grandes étendues de culture avec 160 000 ha et plus de 2 millions de jardins et sa production annuelle moyenne de dattes de 500 000 tonnes.

Le palmier dattier en Algérie est établi en plusieurs oasis réparties sur le Sud du pays où le climat est chaud et sec (zone saharienne).

Sa culture s'étend depuis la frontière Marocaine à l'ouest jusqu'à la frontière tuniso-lybienne à l'est et depuis l'Atlas Saharien au nord jusqu'à Reggane (sud-ouest), Tamanrasset (centre) et Djanet (sud-est).

Près d'un millier de cultivars ont été inventorié et les trois régions principales de culture se distinguent sur le plan de la diversité génétique [55].

Tableau III.1 : principaux régions de culture du palmier dattiers [55]

Région	Nombre de cultivars	Cultivars les plus courants
Ouest		
Atlas	70	Ghares, 'Asyan, Feggus,
Saoura	80	Feggus, Hartan, Cherka, Hmira, Deglet Talmine
Gourara	230	Hmira, Tinnaser, Taqerbuch
Touat	190	Tgazza, Aghamu, Taqerbuch
Tidikelt	60	Tgazza, Taqerbuch, Cheddakh, Aggaz
Centre		
El-Ménia	70	Timjuhart, Ghars, Timedwel
M'Zab	140	Azerza, Ghars, Deglet Nour, Taddela
Est		
Ouargla	70	Ghars, Deglet Nour, Degla Beida
Oued Righ	130	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida
Souf	70	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
Zibans	140	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
Aures	220	Buzrur, 'Alig, Buhles, Mich Degla
Tassili	180	Tanghimen, Tabanist, Khadaji

IV.1 Introduction

L'objectif de ce travail est de traiter des solutions synthétiques de colorants organiques par adsorption sur un biomatériau, issu d'une biomasse végétale (tiges de dattes) pour le traitement des effluents industriels.

Dans ce chapitre nous présentons le matériels et les différentes méthodes expérimentales utilisées toute au long de cette recherche. On rappelle que ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire d'analyse physico-chimique du Hall de technologie (Université de Médéa)

IV.2. Préparation et caractérisation des tiges de palmiers

Dans le but d'utiliser les tiges de dattes dans l'adsorption des colorants, il est nécessaire de préparer les échantillons de tiges de dattes en leurs enlevant les poussières et incrustations superficielles naturelles. Afin de mieux cerner le mécanisme d'adsorption, il est aussi nécessaire d'avoir une connaissance de base du matériau utilisé, c'est pourquoi une Caractérisation de ces tiges de dattes a été organisée de telle sorte à avoir des informations de structure et de texture.

La caractérisation a concerné : le pH, la conductivité, la granulométrie, le taux d'humidité et le taux de cendre ainsi que la caractérisation structurale par FTIR.

IV.2.1. Préparation des tiges de dattes

Les tiges de datte (figure VI.1) ont été coupées en petits morceaux puis lavées avec de l'eau distillée pour enlever le sable et les poussières.

Puis le matériau a été séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 h pour évaporé l'humidité [66].

La masse séchée a été ensuite broyée avec un broyeur puis conservée pour les essais d'adsorption.



Figure IV.1 : Les tiges de dattes après lavage et séchage

IV.2.2. Préparation des morceaux de tiges de dattes

Apres lavage, les tiges de dattes sont découpées en petits morceaux dont la surface de chaque morceau est de $4cm^2$ et le poids est avoisinant de 0.5 g. La figure VI.2 montre les rectangles obtenus.



Figure IV.2 : Les morceaux de tiges de dattes

IV.2.3. Préparation de la poudre des tiges

Pour obtenir la poudre de tige de datte, nous avons broyé un morceau de tiges des datte, préalablement lavé (Voir figure VI.3).



Figure IV.3 : La poudre des tiges de dattes

IV.3. Caractérisation des tiges de dattes

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurelles d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption échange ou autres.

IV.3.1. Analyse granulométrique

L'étude de la granulométrie a pour but la détermination des différentes tailles des particules d'une substance solide. La distribution granulométrique des tiges a été déterminée en utilisant un tamis de différents diamètres et on prend le plus petit c'est de 0.315 mm

IV.3.2.Mesure de pH

Le pH est mesuré avec un pH- mètre dans le filtrat de 5 g de TD mis en contact avec 50 ml d'eau distillée préalablement agitées pendant 6 heures.

IV.3.3. Mesure de conductivité

La conductivité est mesurée par un conductimètre dans le même filtrat de 5 g de TD mis en contact avec 50 ml d'eau distillée préalablement agitées pendant 6 heures.

IV.3.4. Taux d'humidité

Le rapport de la masse avant et après le séchage à température de 105 °C dans l'étuve pendant 24h est déterminé selon la norme de AFNOR NF V 03-921.

$$H\% = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \qquad \text{(VI.1)}$$

Avec :

m_0 = 300g

m_1 = 287.85 g

IV.3.5.Taux de cendre

Le taux de cendre brute ou matières minérales (MM) a été obtenu par calcination à 550 °C pendant au moins 6 h. Tous les résultats ont été exprimés en pourcentage du produit sec

IV.3.6. Analyse par FTIR

La Caractérisation des différents adsorbants (les tiges de dattes) avant et après adsorption des colorants a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui vise la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permettant la reconnaissance des fonctions chimiques présentes dans le matériau [4]. C'est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes [5].

Spectrophotomètre FTIR-8400 : un Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'adsorptions entre **400 cm^{-1}**et **4000 cm^{-1}**.



Figure IV.4 : Spectrophotomètre FTIR-8400.

IV.4. Préparation des solutions de colorants et appareils de mesure

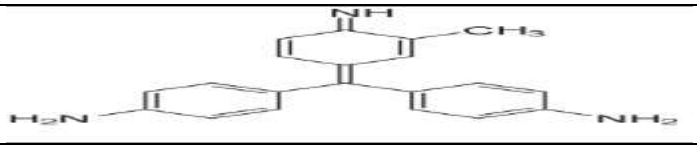
Pour cette étude, nous avons utilisé deux colorants cationiques qui sont le bleu de méthylène et la fuchsine basique. Ces solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque produit dans de l'eau distillée. Pour les essais d'adsorption, le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique (1N) et la soude (1N). Les solutions de colorants ont été préparées à partir des produits décrits ci-dessous.

- **Fuchsine basique**

C'est un colorant triaminotriphénylméthane de formule moléculaire **$C_{20}H_{20}N_3$**.

C'est un mélange de trois colorants Para rosaniline, Rosaniline et Magenta II et donc connu sous le nom de Magenta II.C'est un de ces rares colorants inflammables. Ce produit intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens [2].

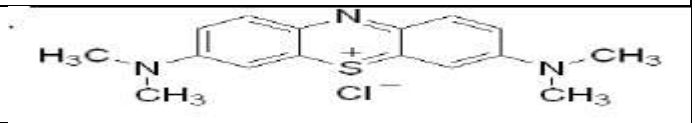
Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques de fuchsine basique.

Formule brute	**$C_{20}H_{20}N_3 \cdot HCl$**
Dénomination chimique	4-[(4-Aminophényl)-(4-imino-1-cyclohexa-2,5-dienylidene) méthyl aniline hydrochlorure
Structure chimique	
Masse molaire	337,86 g/mol
λ_{Max}	544nm
Apparence	solide vert sombre
Solubilité dans l'eau	2 650 mg·L^{-1} d'eau à 25 °C

- **Bleu de méthylène**

C'est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium. Le bleu de méthylène est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. [3]

Tableau IV.2: Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène.

Formule brute	**$C_{16}H_{18}ClN_3S$**
Dénomination chimique	chlorure de bis-(dimethylamino)- 3,7 phenazathionium
Structure chimique	
Masse molaire	319,85 g/mol
λ_{Max}	662nm
Apparence	Poudre bleu foncé inodore
Solubilité dans l'eau	50 g·L^{-1} eau à 20 °C

IV.4.1. Préparation des solutions des colorants pour spectroscopie UV/Visible

La solution mère de chaque colorant (bleu de méthylène et fuchsine basique) (1000 mg/l) a été préparée par dissolution de 1g de poudre de colorant dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnages des deux colorants ont été établie pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 1mg/l jusqu'à 5 mg/l.

IV.4.2. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible à l'aide d'un spectrophotomètre.



Figure IV.5 : Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \mathcal{E}\, CL \qquad (IV.2)$$

Avec:

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté.

I_0: L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

L'efficacité de décoloration R(%) est donnée par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \qquad \text{(IV.3)}$$

Avec:

C_0 : La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

R : Le rendement de décoloration.

IV.4.3. Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'effectuer les études de traitement des colorants par adsorption, la première approche consiste la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible de colorant c'est-à-dire la détermination de la longueur d'onde maximale (λmax) pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de faible concentration. Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour les deux colorants sont respectivement **544 nm** pour la **fuchsine basique** et **662 nm** pour le **bleu de méthylène.**

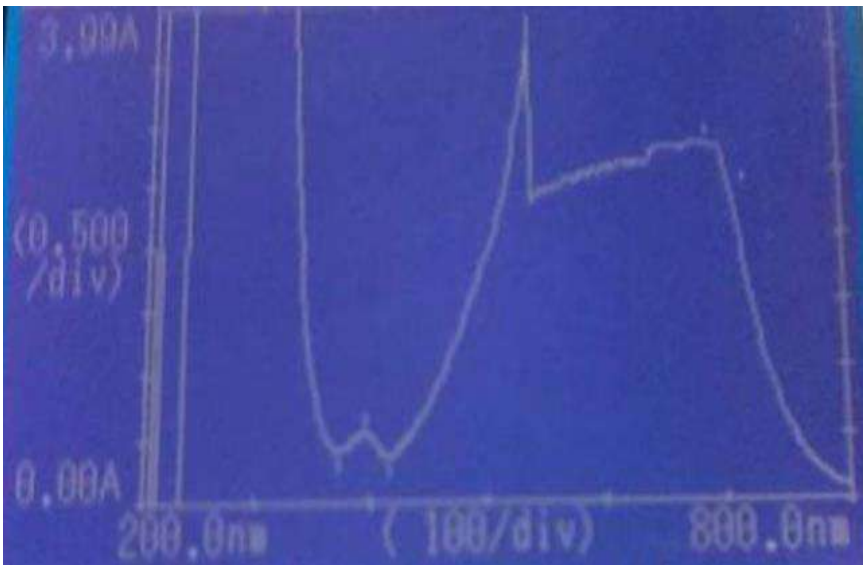


Figure IV.6: Spectre UV/Visible du Fuchsine basique (5mg/l).

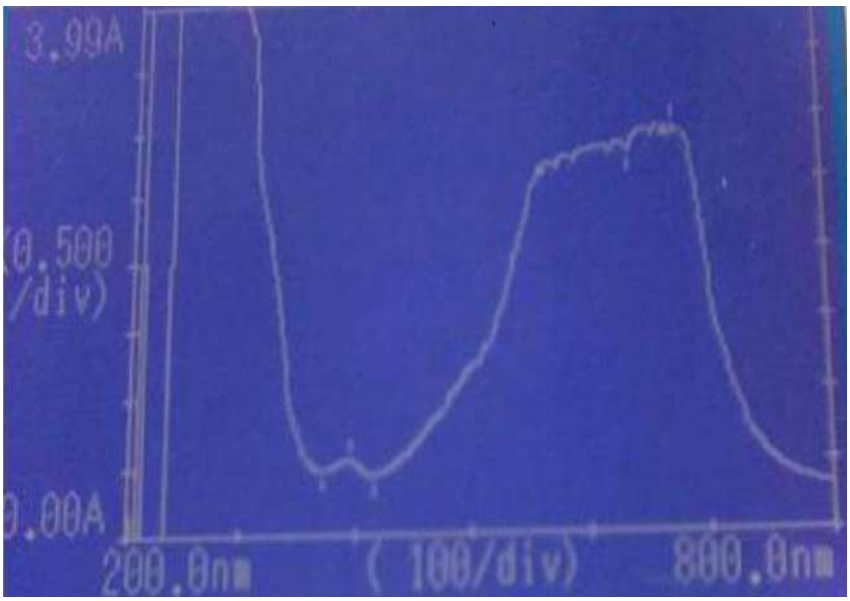


Figure IV.7: Spectre UV/Visible du bleu de méthylène (**5mg/l**).

IV.4.4.Etablissement de la courbe d'étalonnage

A fin d'établir la courbe d'étalonnage, des solutions de FB et BM de concentration 1000 mg/l à été préparée. Ces solutions sont considérées comme solutions mères. Puis à partir de ces solutions on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations.

Pour établir la courbe d'étalonnage on mesure pour chaque solution l'absorbance correspondante. Les résultats obtenus sont montrés sur les tableaux.

- **La Fuchsine basique**

Tableau IV.3: Absorbance à 544 nm en fonction de la concentration de fuchsine basique.

Concentration de la Fuchsine basique (mg/l)	1	2	3	4	5
Absorbance à 544 nm	0.178	0.329	0.471	0.603	0.735

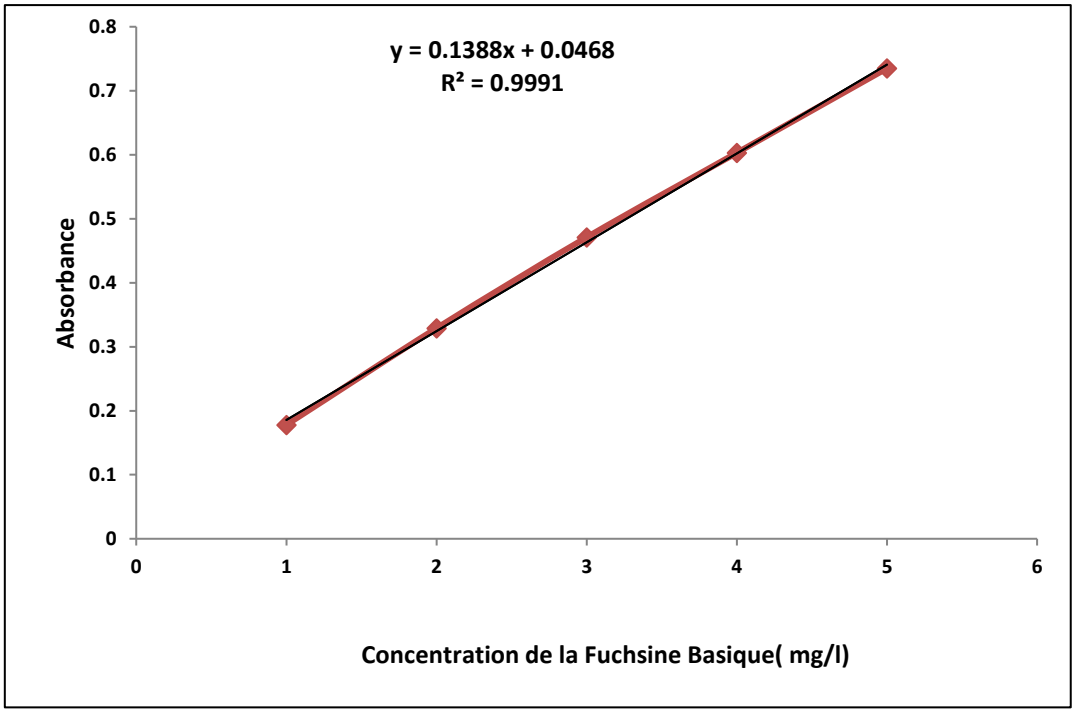


Figure IV.8: Courbe d'étalonnage de fuchsine basique à λ_{max}.

- **Le Bleu de méthylène**

Tableau IV.4 : Absorbance à 676 nm en fonction de la concentration de bleu de méthylène.

Concentration de Bleu de méthylène (mg/l)	1	2	3	4	5
Absorbance à 662nm	0.244	0.437	0.621	0.821	1

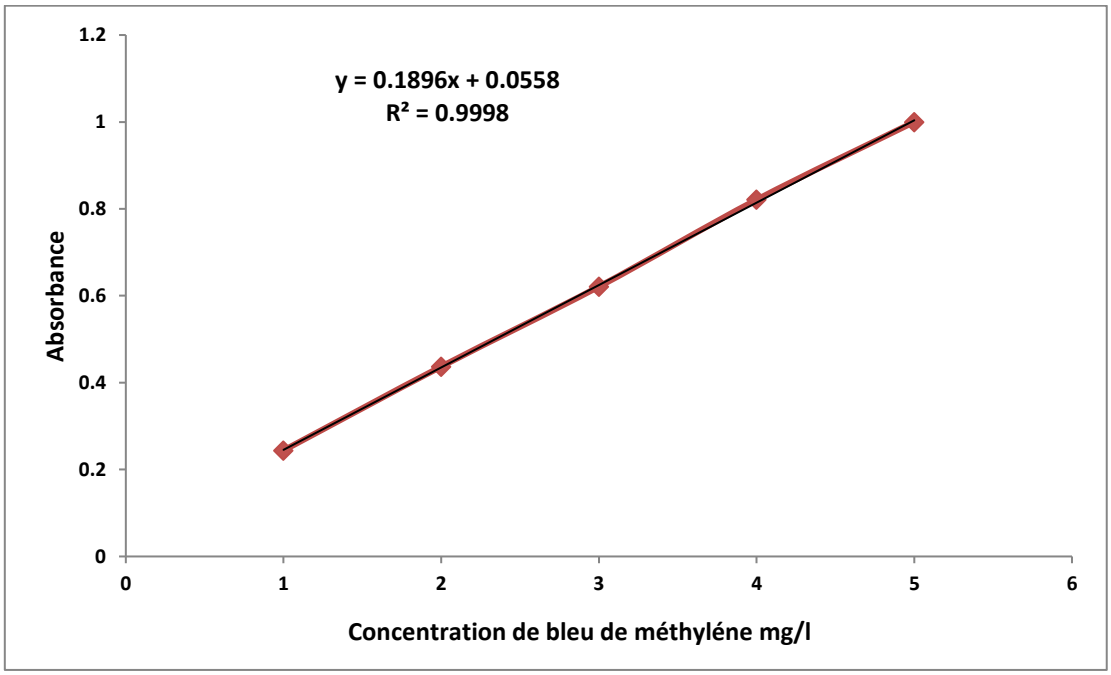


Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à λmax.

V.1 Introduction

Notre travail expérimental comporte trois parties essentielles :

- ✓ Tout d'abord nous commençons par une caractérisation physico-chimique des tiges de dattes à savoir le pH, la conductivité, la granulométrie, le taux d'humidité et le taux de cendre puis on passe à une caractérisation structurales par FTIR.
- ✓ La deuxième partie, est fondée sur l'étude de l'adsorption des deux colorants sur les tiges de dattes, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux de décoloration a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la masse d'adsorbant et la concentration). Dans ce contexte, deux séries d'adsorption sont réalisées, la première sur l'adsorption des colorants sur les tiges de dattes brutes sans prétraitement préalable broyer en poudre et la second sur les morceaux de tiges de dattes.
- ✓ La dernière partie est consacrée à la présentation des observations macroscopiques et à une caractérisation structurale de l'adsorbant « tiges de dattes» après adsorption des différents colorants étudiés.

V.2. Caractérisation de la poudre de tiges des dattes

V.2.1. Caractérisation physico-chimique

Les différents paramètres engagés dans la caractérisation des tiges de dattes étaient nécessaires pour mieux appréhender et discuter les résultats des essais d'adsorption. L'ensemble des résultats de mesures des paramètres les plus pertinents dans la caractérisation d'un matériau ligno-cellulosique sont représentés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Caractérisations de pTD

Paramètres	Valeurs
Diamètre (mm)	**0.3**
Humidité à 105°C (%)	**4.5**
pH	**5.52**
Conductivité ($\mu S/cm^{-1}$)	**8.3**
Taux de cendre (%)	**2.7**

Comme on peut constater sur ce tableau, les TD ont un pH plus tôt acide, des taux d'humidité et de cendre caractéristiques d'un matériau ligno-cellulosique.

L'acidité totale de la surface du matériau est représentée par les oxydes de surface qui ont un maximum de groupes lactones et des traces de groupes carboxyles et de phénol. [66]

V.2.2. Analyse des tiges de dattes par spectrophotométrie FTIR

La caractérisation des TD préalablement lavés a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR). Le spectre d'absorption infrarouge est enregistré dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000cm^{-1}. Le spectre caractéristique obtenu est illustré sur la figure V.1.

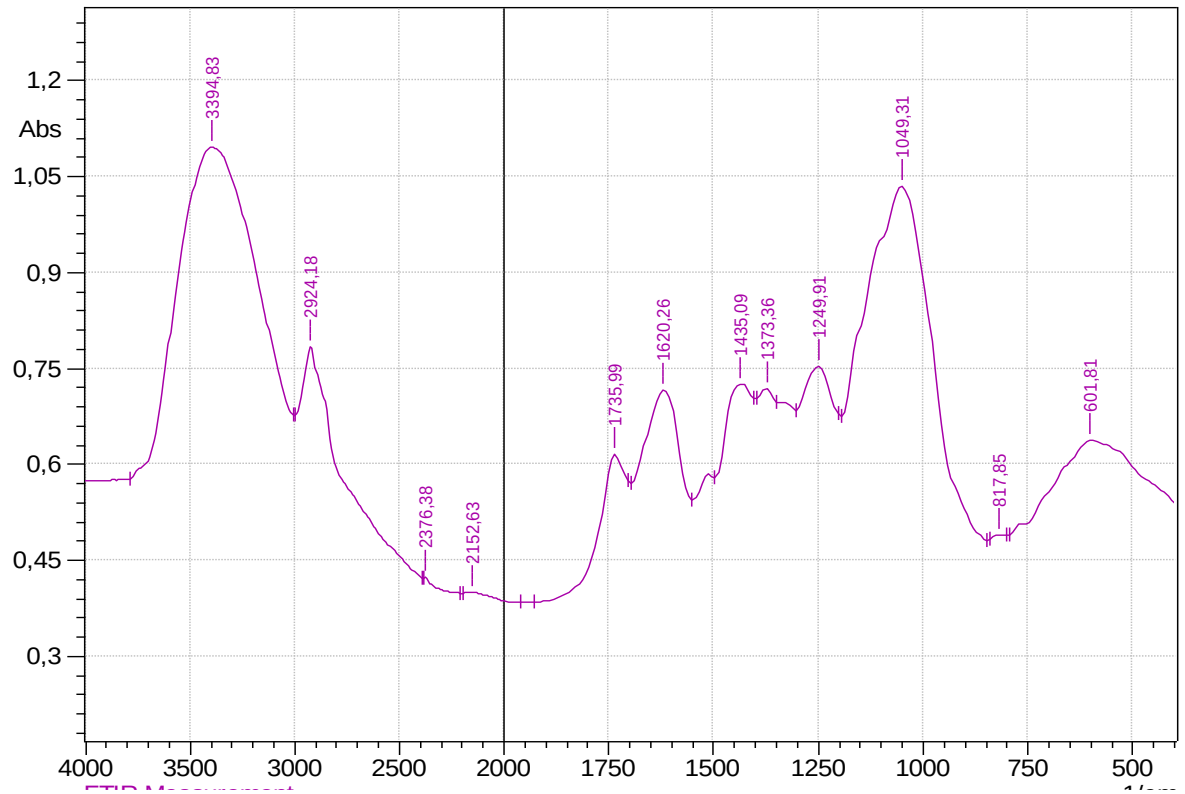


Figure V.1 : Spectre FTIR des tiges de dattes

Le spectre FTIR obtenu montre des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans les tiges de dattes, les principaux pics caractéristiques sont :

- Une bande d'intensité variable observée à **3394 cm^{-1}** correspondant à une liaison O-H liée (liaison hydrogène).
- Un pic à environ **2924 cm^{-1}** due à l'élongation de la liaison C-H.
- Un pic à environ **1620 cm^{-1}** qui indique la liaison N-H des amines primaires.
- un pic faible à **1249 cm^{-1}** indique la liaison C-O-C
- Une bande d'élongation à **1049 cm^{-1}**due à la présence des liaisons C-OH du groupement R- CH_2-OH.

V.3. Adsorption des colorants sur la poudre des tiges de dattes

V.3.1.Introduction

Dans le but de connaitre les différents mécanismes d'adsorption des colorants sur les TD, nous avons commencé par l'étude d'adsorption des colorants sur un adsorbant solide (la poudre des tiges de dattes). Cette étude vise l'étude de l'adsorption de deux colorants organiques à savoir le bleu de méthylène et la fuchsine basique sur la poudre de TD, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux de décoloration a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la concentration en colorant et la masse de l'adsorbant).

V.3.2.Effet du temps de contact

L'obtention du temps au bout du quel l'équilibre d'adsorption est attient est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de transfert entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Tout d'abord nous avons broyé les tiges de dattes et les tamisé jusqu'à obtenir une poudre dont le diamètre de ces particules est 0.3 mm, puis on pesé 0.1g de TD en poudre et on l'ajoute dans un bécher de 250 ml contenant 50 ml de solution de colorant (bleu de méthylène ou fuchsine basique) de concentration 4mg/l, l'adsorption est réalisée à une température ambiante et au pH naturel des solutions colorées.

Le suivi de la variation de la concentration des colorants en fonction du temps à été réaliser par la mesure de l'absorbance chaque 15 min à laide d'un spectrophotométre UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

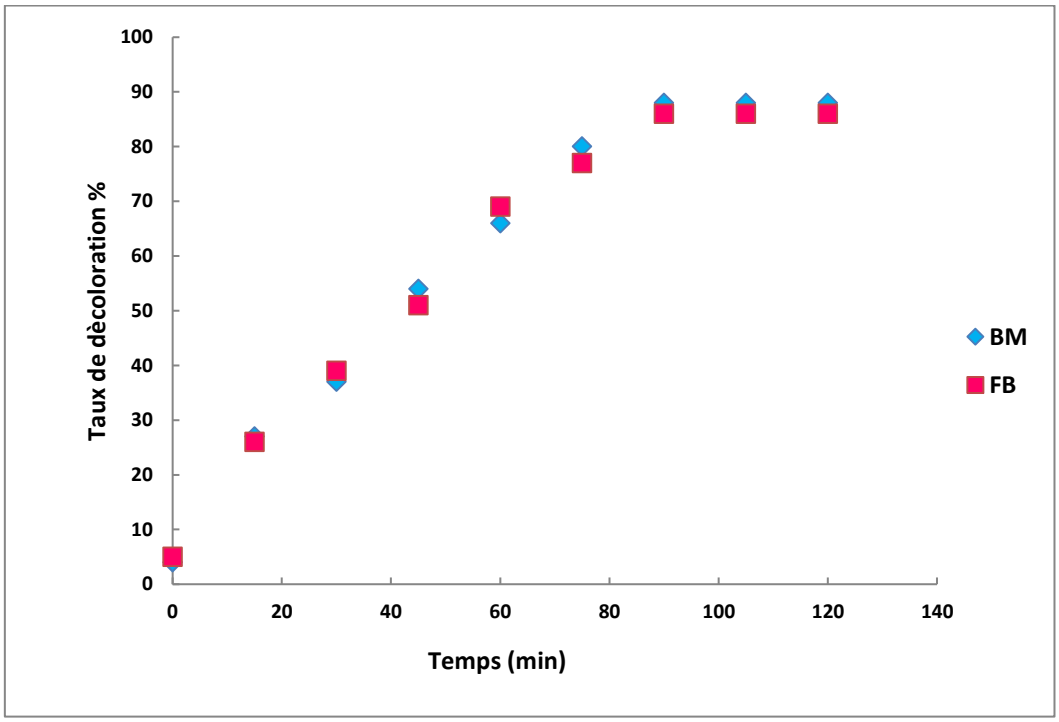


Figure V.2 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants BM et FB sur la poudre de TD (C_0 = 4 mg/L, pH initial (BM =6.62, FB=8.49))

D'après les résultats montrés sur la figure V.2, on constate que le rendement de la décoloration des solutions colorées augmente en fonction du temps pour les deux colorants jusqu'à qu'il atteint une valeur de **88%** pour le bleu de méthylène, et **86%** pour la fuchsine basique après une durée de contact de 90 minutes. Après ce temps la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

V.3.3. Effet du pH

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent les phénomènes d'adsorption. Pour connaitre son influence sur l'adsorption des colorants avons suivi l'effet du pH sur le taux de décoloration pour une concentration initiale de 4 mg/L pour chaque colorant, un temps de contact de 90 min, une masse d'adsorbant de 0.1g et un volume initiale en colorant de 50 ml. Le pH initial des solutions colorées est ajusté par ajout des solutions d'hydroxyde de sodium **NaOH** (1N) ou d'acide hydrochlorique **HCl** (1 N).

Pour étudier l'effet du pH sur le rendement de décoloration des différentes solutions colorées nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 10, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.3.

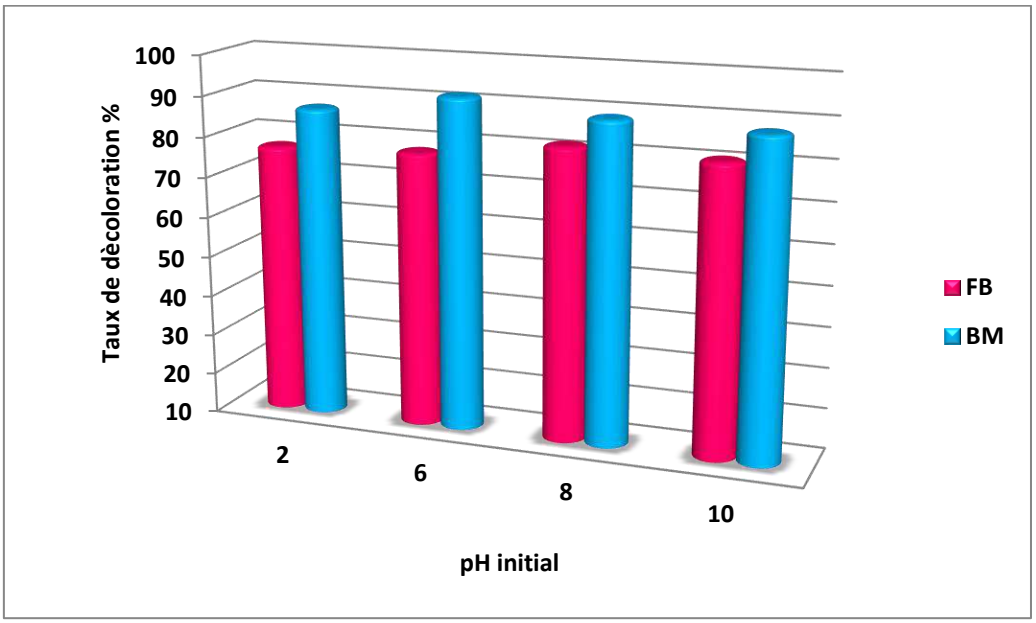


Figure V.3 : Effet du pH initial sur l'adsorption des colorants sur les tiges de dattes (C_0 =4 mg/L et m= 0.1g).

A l'issue de la figure V.3 on remarque qu'on à une diminution du taux d'adsorption pour les pH acide ce qui se traduit par une diminution du taux de décoloration des deux colorants. Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH acide les groupements fonctionnels tapissant la surface des TD (groupements carboxyles, lactones, phénols) subissent une protonation forte qui donne au matériau une charge positive globale ce qui entraine une répulsion entre les espèces chimiques [66].

Pour des pH relativement neutre (6-7) on enregistre une augmentation des taux de décoloration pour les deux colorants, ce taux est plus prononcé pour le bleu de méthylène, dans ce cas la surface de l'adsorbant serait probablement chargé en ions hydroxyle (OH^-) ce qui permi l'adsorption des deux colorant cationique sur la surface d'adsorbant.

Les taux de décoloration les plus élevés sont obtenus vers les pH basique pour la fuchsine basique (pH= 8). Tandis qu'une diminution des taux de décoloration est enregistré pour le bleu de méthylène vers les pH basiques.

Les meilleurs taux de décoloration ont été obtenus pour des pH naturels de chaque colorant et qui sont de l'ordre de **92%** pour le bleu de méthylène et de **82%** pour la fuchsine basique.

Les pH naturels des deux colorants sont estimés de **6** et **8** pour le bleu de méthylène et la fuchsine basique respectivement.

V.3.4. Effet de la masse des TD en poudre

Afin de connaitre l'influence de la masse des TD sur le taux de décoloration des colorants une série d'expériences a été réalisé en introduisant des masses variables de tiges de dattes allant de 0.04 g au 0.6 g qui sont immergés dans un volume de 50 ml de solution colorée de concentration initiale de 4 mg/L, un pH naturel de chaque solution et un temps de contact de 90 minutes. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.4.

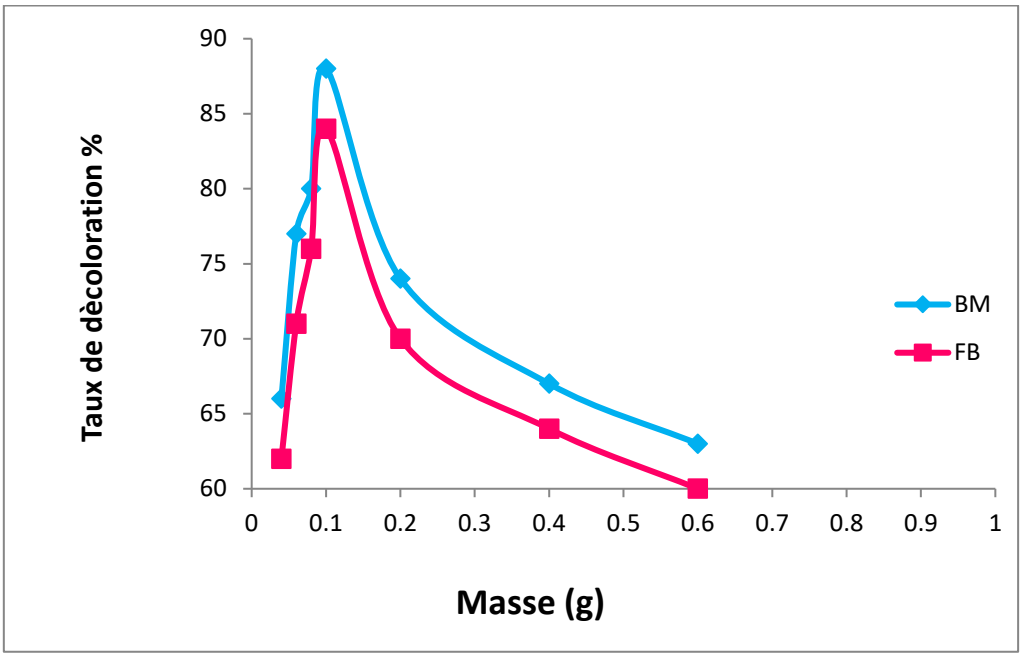


Figure V.4 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption des colorants (C_0 =4 mg/L, pH initial (BM =6.62, FB=8.49)).

D'après la figure ci-dessus, on observe que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pour atteindre un maximum taux de décoloration à une masse moyenne de 0.1g, on trouve un taux de décoloration 84% pour la fuchsine basique et 88% pour le bleu de méthylène. Pour les masses supérieures à 0.1g on observe que les solutions des deux colorants deviennent jaunes ou marron. Cela peut s'expliquer par le phénomène de désorption des deux colorants.

V.3.5. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en ajoutant une masse de 0.1g de la poudre de TD dans 50 ml de solutions de colorant, au pH naturel des solutions un temps de contact de 90 min et à température ambiante. L'effet des concentrations initiales en colorants sur le rendement de décoloration a été étudié pour des concentrations initiales de 2 mg/L, 6mg/L, 8mg/L et 10mg/L pour chaque colorant, les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes.

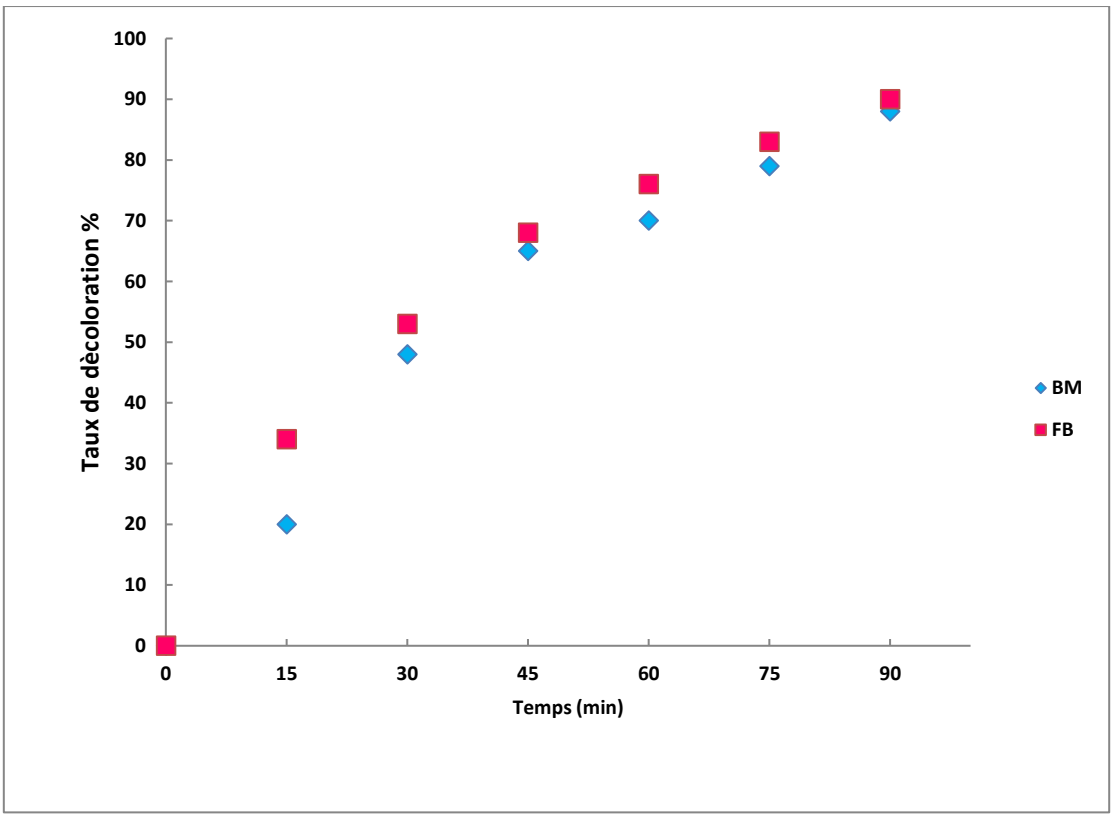


Figure V.5 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants (C_0 =2 mg/L, pH initial (BM =6.62, FB=8.49))

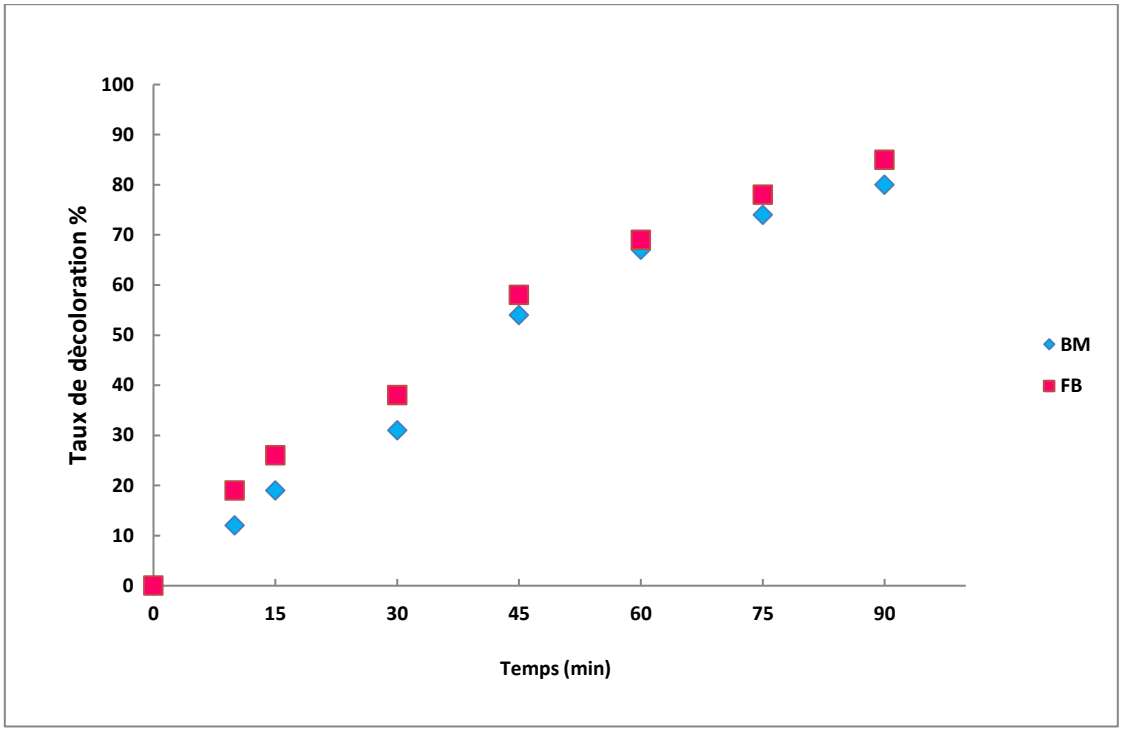


Figure V.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants (C_0 =6 mg/L, pH initial (BM =6.62, FB=8.49))

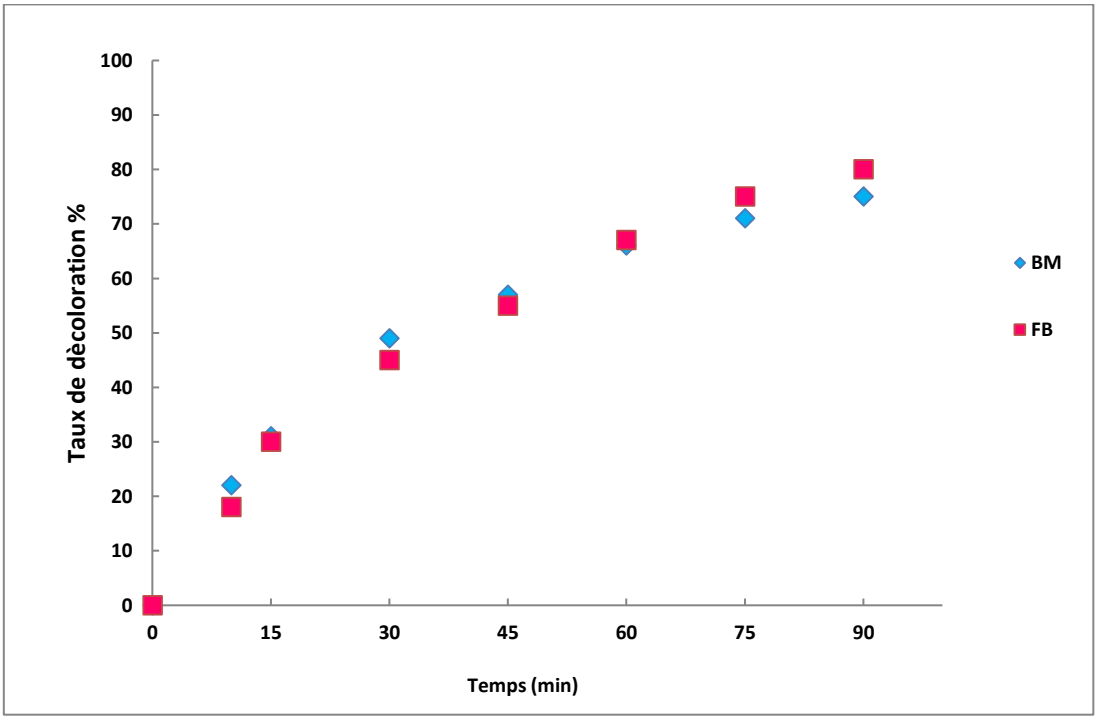


Figure V.7 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants (C_0 =8 mg/L, pH initial (BM =6.62, FB=8.49))

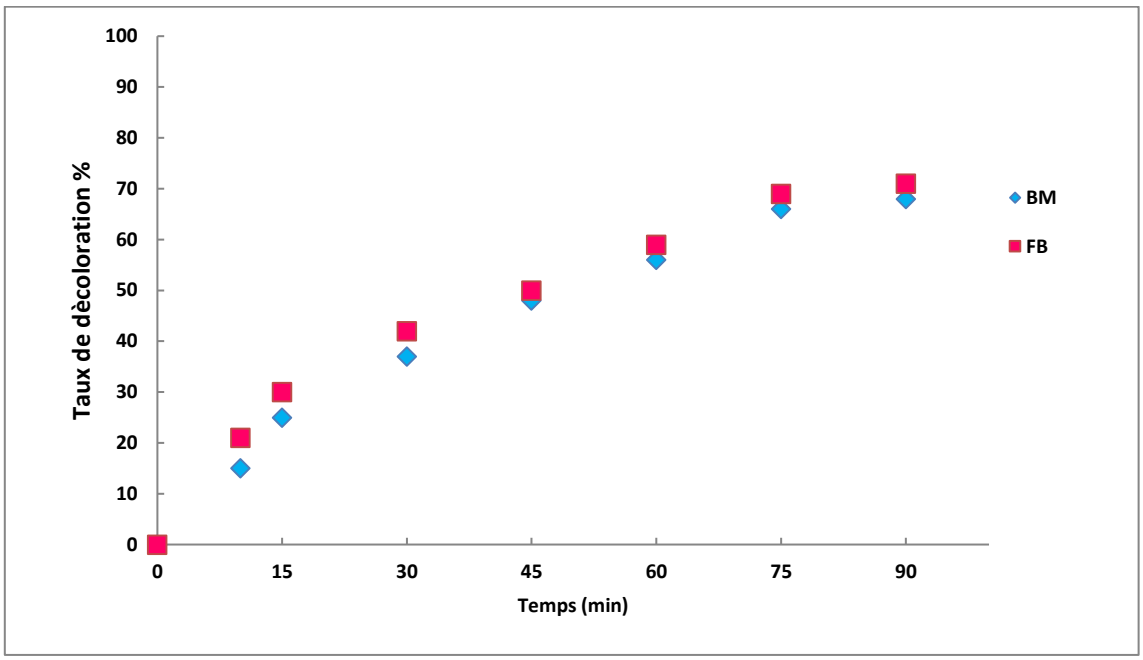


Figure V.8 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants (C_0 =10 mg/L, pH initial (BM =6.62, FB=8.49))

À partir de les figures précédentes, on remarque que les taux de décoloration diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, on enregistre des valeurs de **88%** et **90%** pour le bleu de méthylène et la fuchsine basique respectivement pour une concentration initiale de 2 mg/l, ces taux diminuent progressivement avec l'augmentation des concentration initiales pour marquer des valeurs plus faible à 10 mg/L et qui sont estimées à **68%** pour le bleu de méthylène et **71%** et la fuchsine basique.

V.3.6. Aspects des solutions colorées

Le traitement des colorants par adsorption sur les tiges de dattes a permis la clarification des différentes solutions traitées. Les photos présentées dans la figure IV.9 montrent la réduction de la couleur des solutions après contact avec l'adsorbant, cela est du à la diminution de la concentration des colorants dans les solutions suite à leur adsorption (fixation) sur la surface de l'adsorbant.

- **Bleu de méthylène**



- **Fuchsine basique**



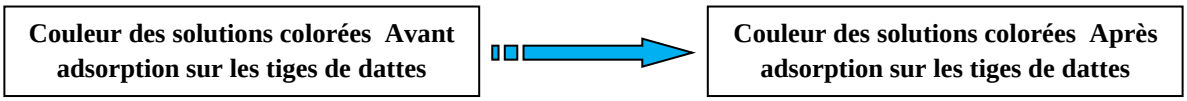


Figure V.9 : Aspects des solutions colorées avant et après adsorption sur les tiges de dattes

V.3.7. Isotherme d'adsorption

L'établissement des l'isothermes d'adsorption a été réalisé avec différentes concentrations initiales en colorants variant entre 2 et 10 mg/L pour une masse d'absorbant de 0.1g, un temps de contact de 90 min, un volume de solution de 50ml et au pH naturel de chaque colorant.

La figure V.10 représente les isothermes d'adsorption de bleu de méthylène et la fuchsine basique sur la poudre des tiges de dattes.

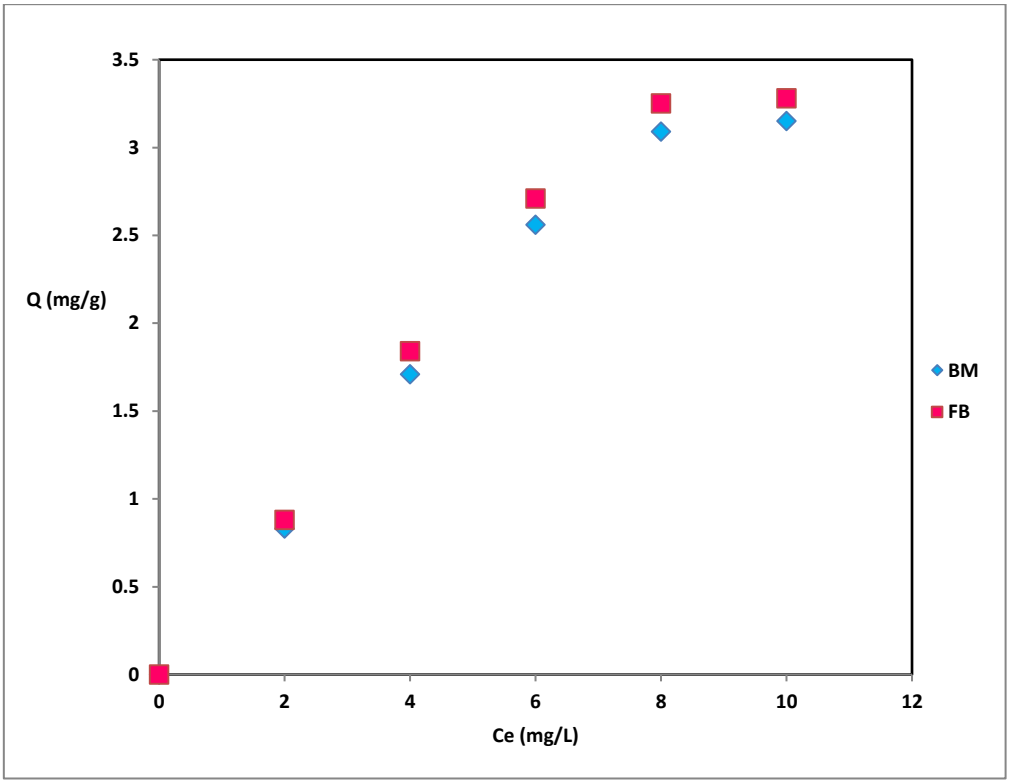


Figure V.10 : Représentation graphique des isothermes d'adsorption des colorants sur la poudre de tiges des dattes

A l'essor de la figure V.13, nous observons que les isothermes d'adsorption des deux colorants sur la poudre des tiges de dattes sont de type I (classe L), ces isothermes présentent des paliers indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche, au fur et à mesure que les concentrations d'équilibres augmentent, les capacités d'adsorption augmentent jusqu'à la formation des plateaux correspondant à la saturation des sites d'adsorption.

V.4. Adsorption des colorants sur les morceaux des tiges de dattes

Pour savoir comment influence les propriétés superficielles de TD sur l'adsorption des colorants, nous avons jugé utile d'étudier l'adsorption des colorants sur les morceaux de TD.

V.4.1 Effet du temps de contact

Afin d'étudier l'effet des morceaux de tiges de dattes sur le phénomène d'adsorption des colorants nous avons immergés les morceaux des tiges de dattes dans un bécher de 250 ml contenant 100 ml de solution de colorant de concentration initiale de 4mg/l (bleu de méthylène ou fuchsine basique), l'adsorption est réalisée à une température ambiante de 25°C et au pH naturel des solutions colorées.

Le suivi de la variation de la concentration des colorants en fonction du temps à été réaliser par la mesure de l'absorbance chaque 15 min à laide d'un spectrophotométre UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.11.

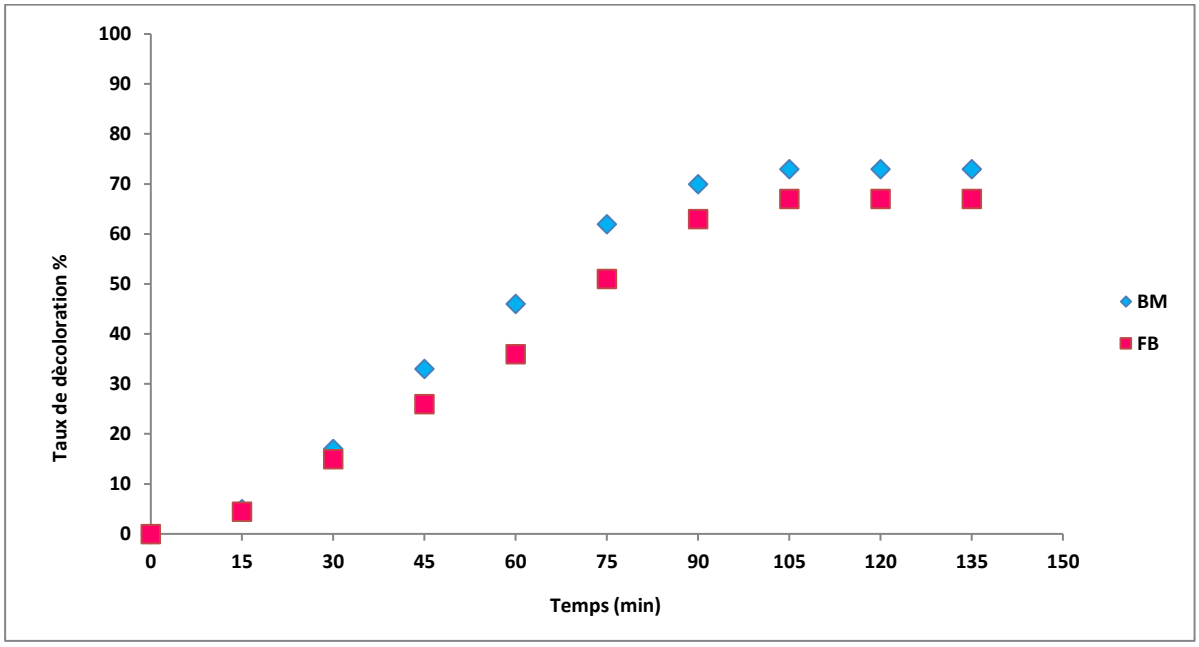


Figure V.11 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants sur les TD (C_0 =4 mg/L, pH initial (BM =6.62, FB=8.49))

D'après les résultats montrés sur la figure V.11, on constate que le rendement de la décoloration des solutions colorées augmente en fonction du temps pour les deux colorants jusqu'à qu'il atteint une valeur de **73%** pour le bleu de méthylène et **67%** pour la fuchsine

basique après une durée de contact de **105** minutes. Après ce temps la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

V.4.2. Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH sur le rendement de décoloration des différentes solutions colorées nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 10, Le pH initial des solutions colorées est ajusté par ajout des solutions d'hydroxyde de sodium NaOH (1N) ou d'acide hydrochlorique HCl (1 N), les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante.

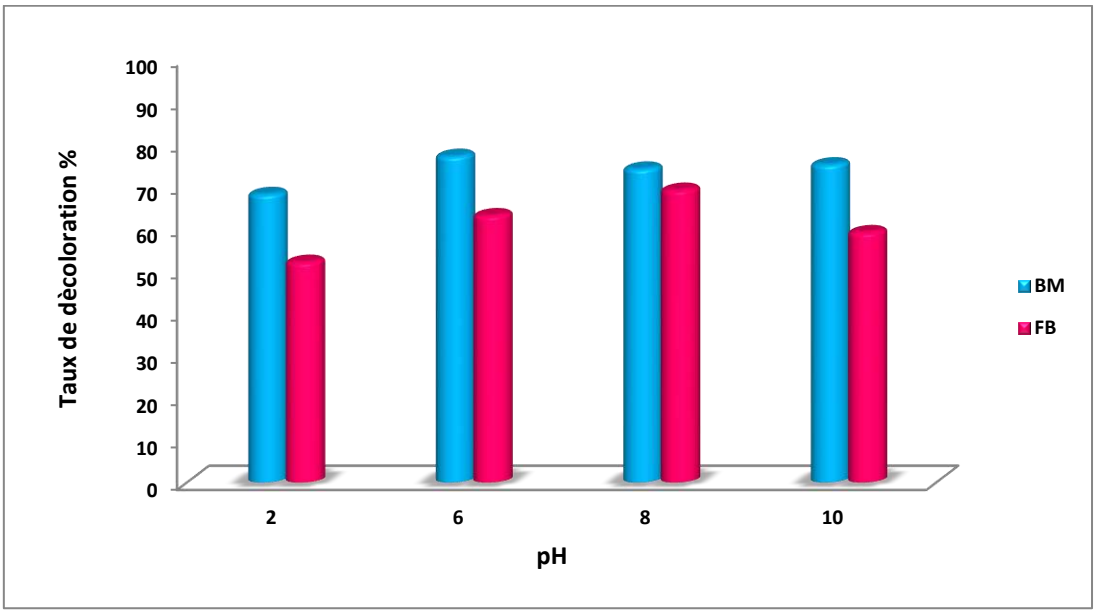


Figure V.12 : Effet du pH initial sur l'adsorption des colorants sur les TD

D'après la figure V.12, on enregistre des taux d'adsorption maximaux au pH naturel des colorant ce qui était observé pour la poudre de TD, ces taux de décoloration sont estimé à **77%** pour le bleu de méthylène et **69%** pour la fuchsine basique.

V.4.3. Effet de la masse des TD en morceaux

L'effet de la masse de l'adsorbant sur le taux de décoloration a été étudié pour des concentrations initiales de 4 mg/L pour chaque colorant, un temps de contact de 105 min, un

volume initiale en colorant de 50 ml et au pH naturel de chaque solution et une masse allant de 1.5 à 10 g. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante.

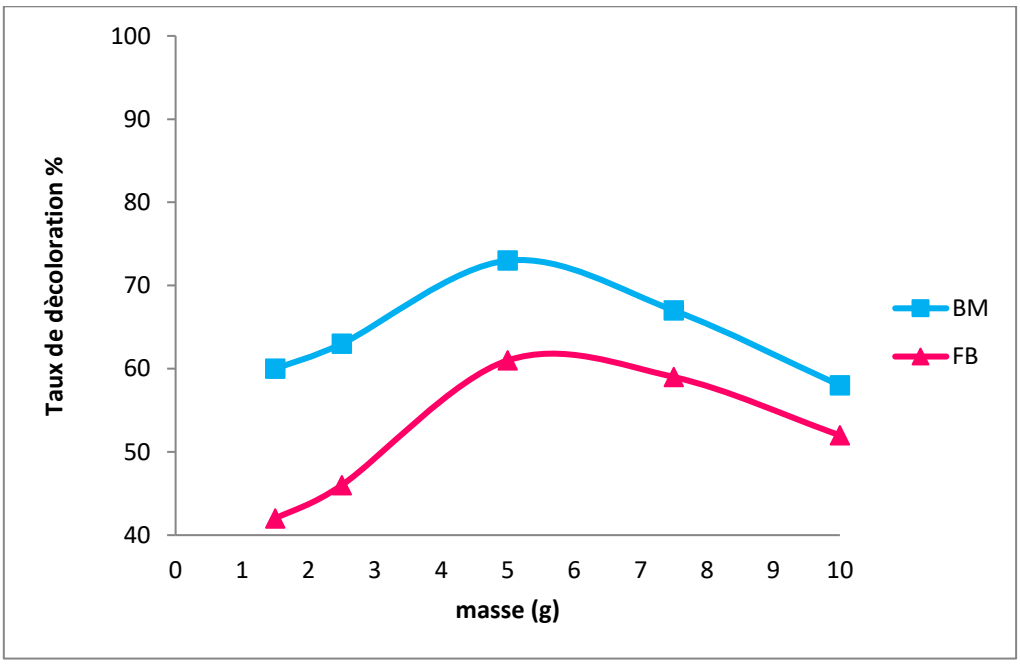


Figure V.13 : Effet de la masse sur l'adsorption des colorants sur les TD en morceaux

La figure ci-dessus montre que le pourcentage d'élimination des colorants augmente avec l'augmentation de la masse des TD jusqu'à atteindre son maximum à une masse moyenne de 5g pour les deux colorants. A partir de cette masse les solutions des deux colorants deviennent jaunes ou marrons.

V.4.4. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en ajoutant une masse de 5g des morceaux de TD dans 50 ml de solutions de colorant, au pH naturel des solutions et à température ambiante. L'effet des concentrations initiales en colorants sur le rendement de décoloration a été étudié pour des concentrations de 2 mg/L, 6mg/L et 8mg/L pour chaque colorant, les résultats obtenus sont illustrés sur les figures V.14, V.15, V.16.

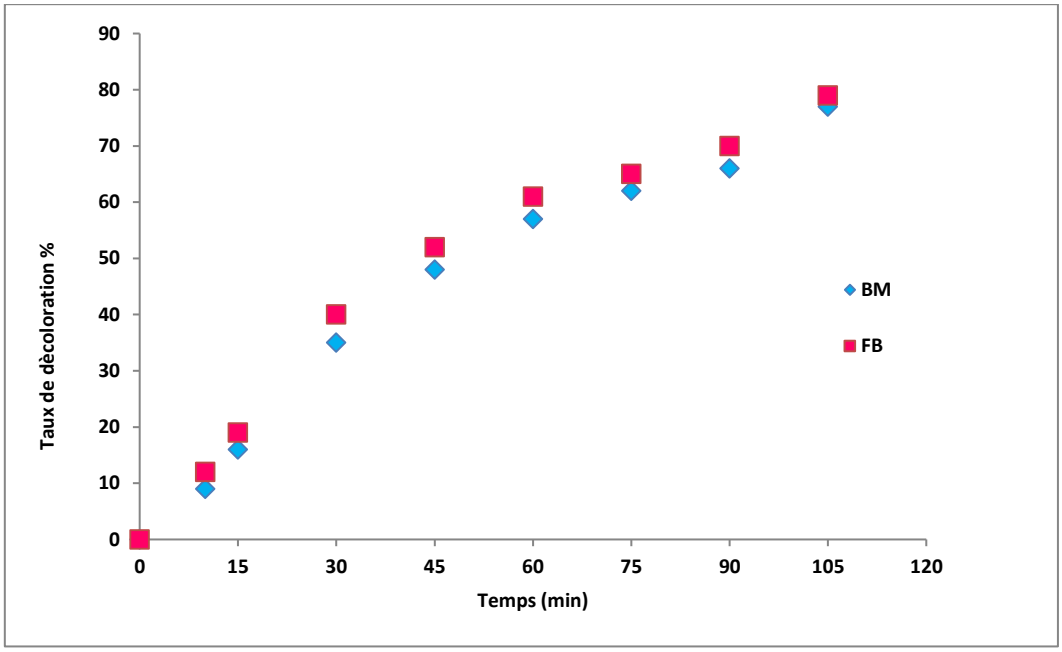


Figure V.14 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants C_0=2 mg/L

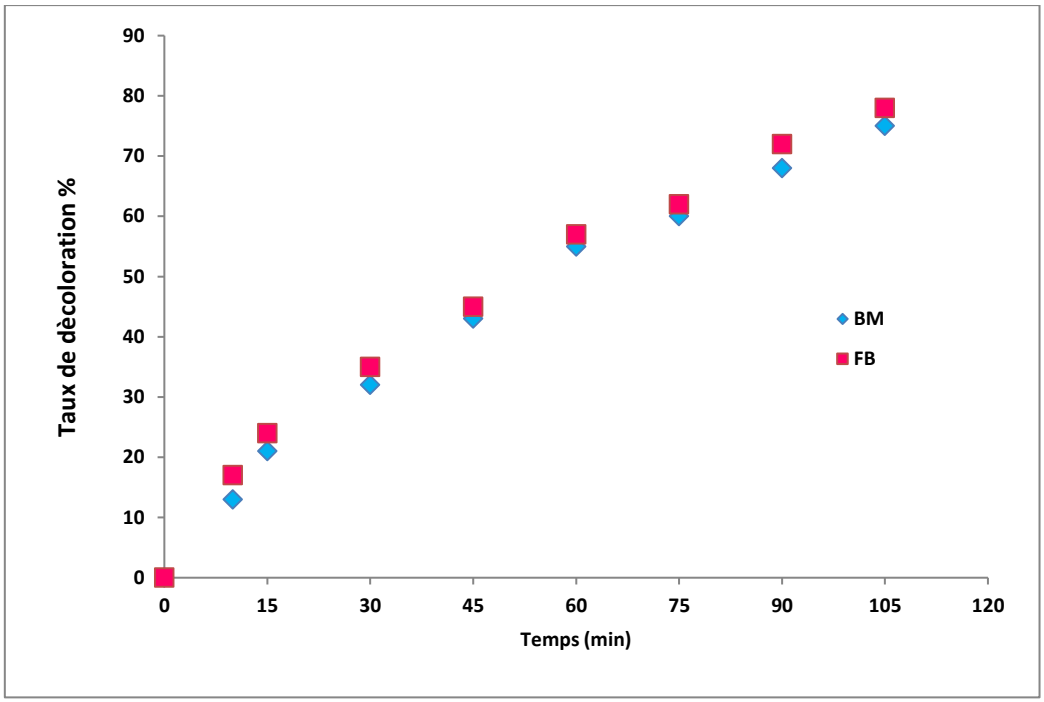


Figure V.15 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants C_0 = 6mg/L

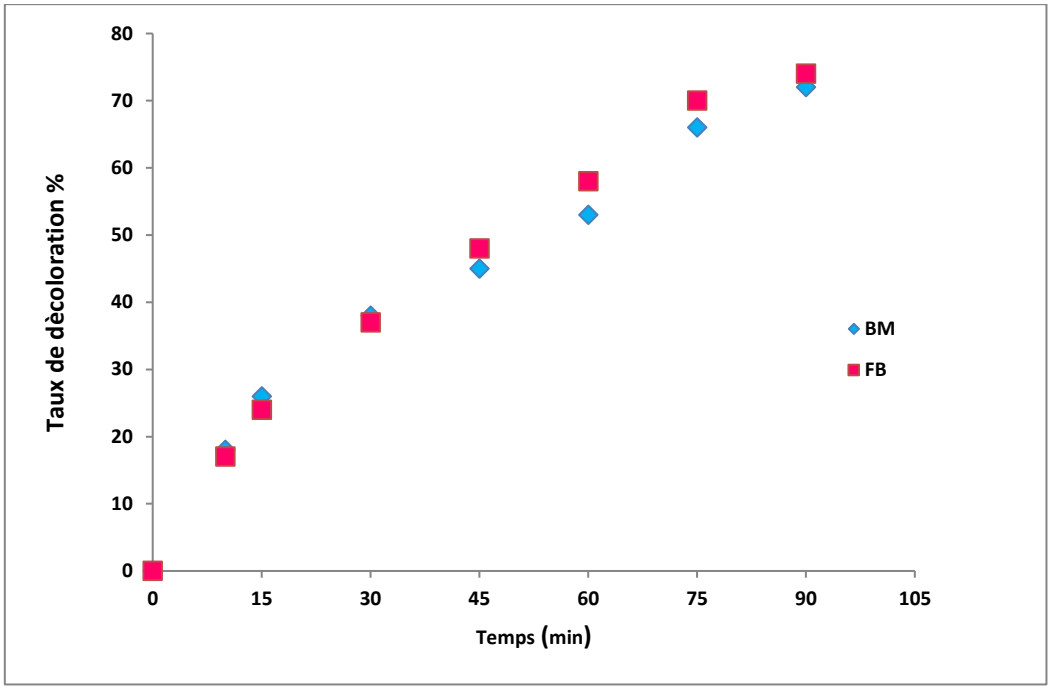


Figure V.16 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants à C_0 = 8 mg/L

D'après les figures ci-dessus, on remarque que les taux de décoloration diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, on enregistre des valeurs de 76%pour le bleu de méthylène et de 79% pour la fuchsine basique pour une concentration initiale de 2mg/l, ces taux diminuent progressivement avec l'augmentation des concentration initiales pour marquer des valeurs plus faible à 8mg/L et qui sont estimées à 72% et 74% pour le bleu de méthylène et la fuchsine basique respectivement.

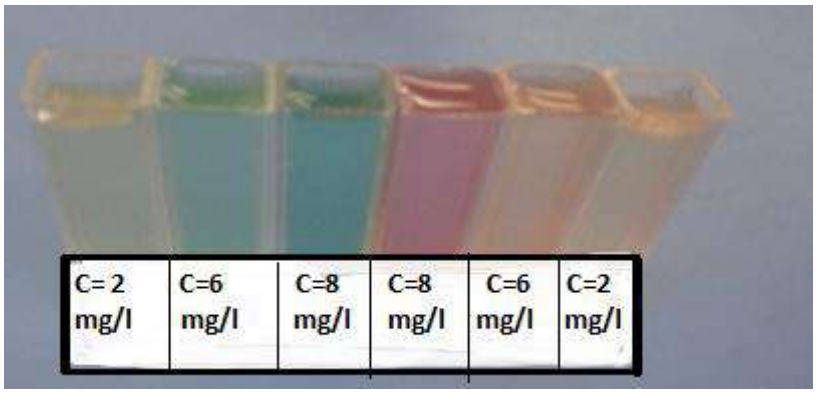


Figure V.17 : La décoloration des trois différentes concentrations du BM et FB

V.5. Analyse de TD par spectrophotométrie FTIR après l'adsorption des différents colorants étudiés

La caractérisation de la poudre de TD après adsorption des colorants a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR), les spectres caractéristiques la poudre de TD après adsorption des colorants (Bleu de méthylène et Fuchsine basique), sont illustrés sur les figures V.18 et V.19.

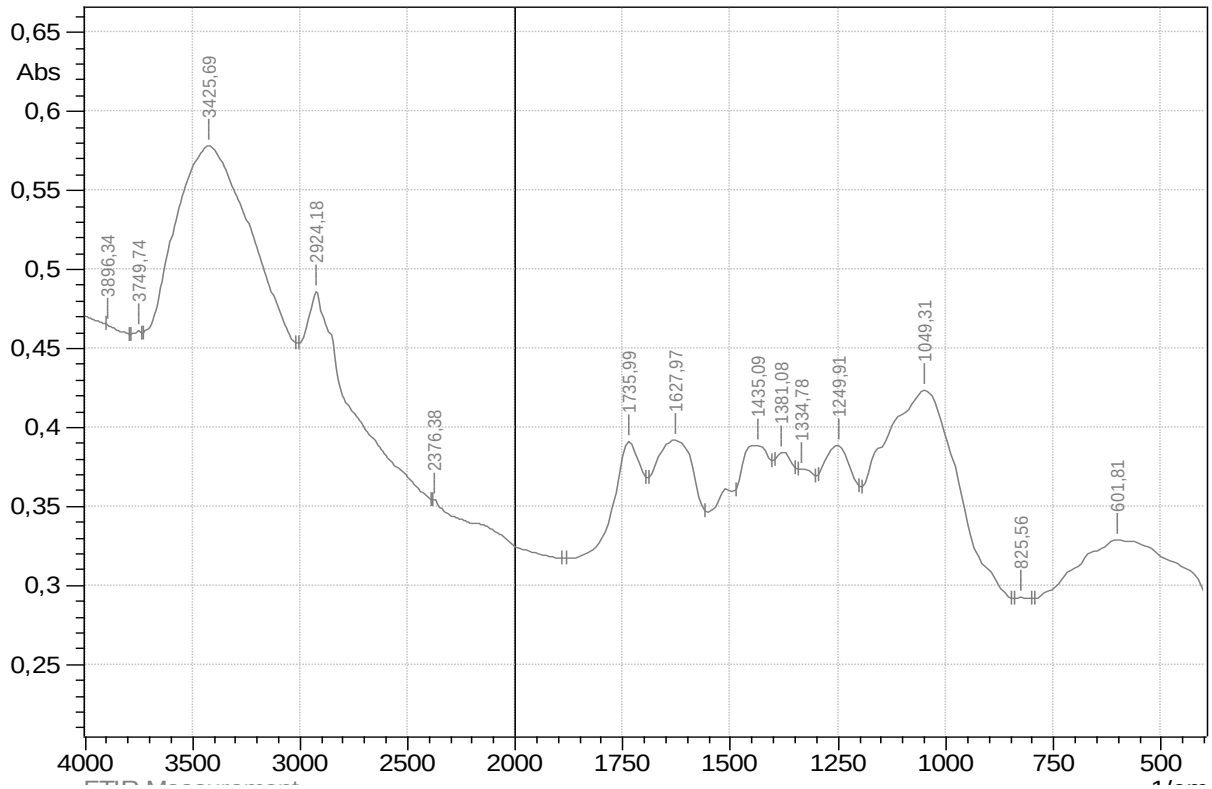


Figure V.18 : Spectre FTIR de TD après adsorption de bleu de méthylène

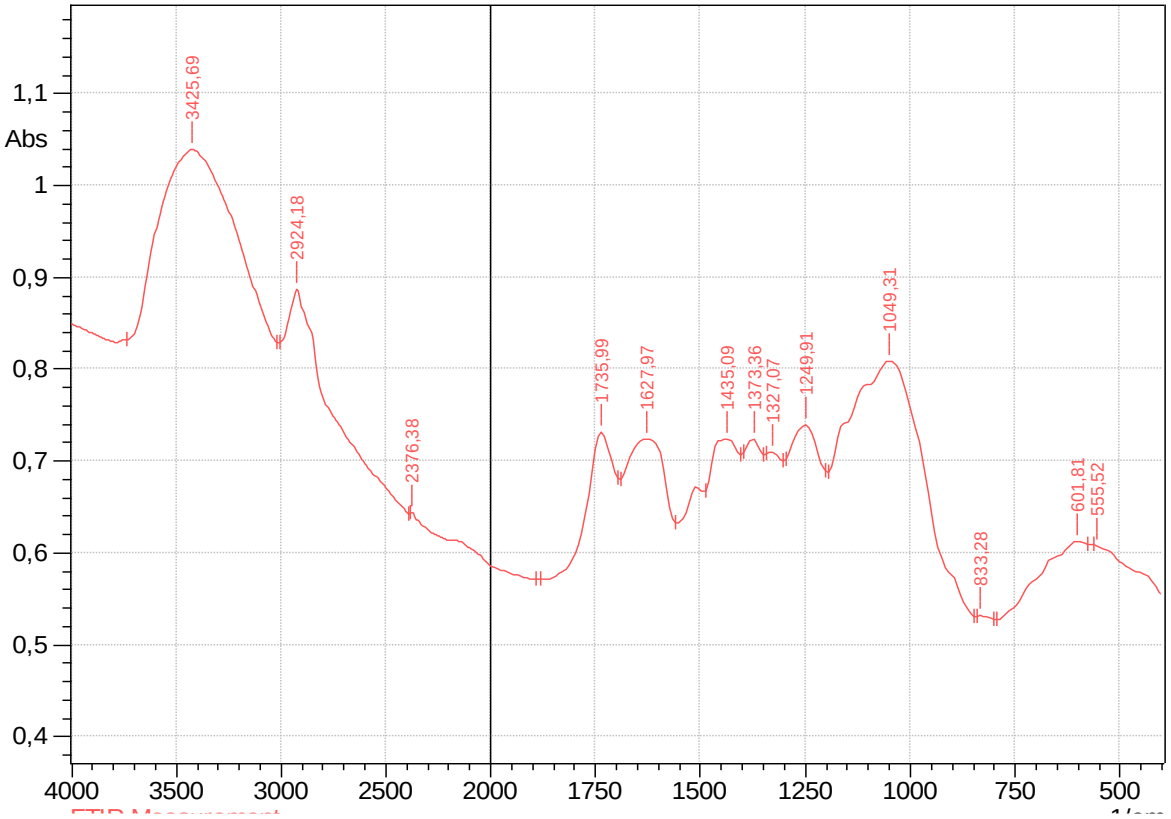


Figure V.19 : Spectre FTIR de TD après adsorption de fuchsine basique

Les spectres de la poudre de TD colorée montrent :

- Une réduction d'intensité des bandes à **3425 cm^{-1}** correspondant à l'élongation des liaisons O-H des groupements hydroxyles qui peut être expliquer par la diminution des groupement -OH disponible sur la poudre de TD suite à l'adsorption des molécules des colorants sur ces dernières.
- Un pic à environ **2924 cm^{-1}** due à l'élongation de la liaison C-H. L'augmentation de l'intensité de ce pic est due à la contribution des groupements $-CH_3$ supplémentaires apportés par les différents colorants.
- Un pic faible à environ **1735 cm^{-1}** qui indique la présence de liaison C=O des acides carboxyliques apportés par les TD
- Apparition d'un pic autour de **1627 cm^{-1}** due à l'élongation de liaison N-H des amines primaires apportés par les colorants.
- Le pic à **1249 cm^{-1}** est dû à la présence des liaisons C-N des groupements amines apportés par les colorants.

- Une réduction importante de la bande d'élongation à **1049 cm^{-1}** due probablement à la contribution des groupements alcools primaires due à la fixation des colorants sur la poudre de TD.

V.6. Conclusion

L'objectif de cette étude était de réduire la concentration d'un colorant en milieu aqueux par adsorption sur un biomatériau « tiges de dattes », en tenant compte des conditions opératoires et économiques (valorisation d'un déchet végétal).

- L'adsorption des deux colorants qui sont le bleu de méthylène et la fuchsine basique sur la poudre de TD a montré un bon rendement de décoloration avec une cinétique relativement lente, l'équilibre est atteint après 90 minutes de contact entre l'adsorbat-adsorbant, avec des taux de décoloration de **88%** pour le bleu de méthylène et **86%** pour la fuchsine basique.
- L'adsorption des deux colorants sur les morceaux de TD a montré une réduction des taux de décoloration et qui sont estimés à **73%** pour le bleu de méthylène et **67%** pour la fuchsine basique avec une cinétique lente (105 minutes de contact)
- Les essais d'adsorption des colorants sur les tiges de dattes, nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat et adsorbant.
- L'analyse macroscopique des différentes solutions colorées a montré une réduction significative de la couleur des deux colorants et une fixation de ces derniers sur les tiges de dattes ce qui était confirmé par la caractérisation structurale par FTIR.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de valoriser un matériau végétal et d'évaluer ses performances d'élimination des colorants organiques en milieu aqueux à savoir le bleu de méthylène et la fuchsine basique par adsorption. Pour ce faire, deux échantillons de biosorbants ont été préparés : les morceaux et la poudre de tiges des dattes.

La caractérisation des tiges de dattes a montré que le biomatériau pourrait être utilisé en adsorption en raison essentiellement de sa texture lignocellulosique et les fonctions superficielles tapissant sa surface.

L'établissement des isothermes d'adsorption des colorants sur les surfaces de tiges des dattes a montré qu'ils sont de type I (classe L), avec formation des plateaux correspondant à la saturation de la poudre des tiges.

Les différents essais d'adsorption des deux colorants sur le biomatériau nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par plusieurs paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant. L'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de décoloration des colorants a montré que:

- L'adsorption des colorants sur la poudre de tiges des dattes a montré un équilibre est atteint à 90 minutes de contact entre l'adsorbat/adsorbant, avec des taux de décoloration de **88%** pour le bleu de méthylène et **86%** pour la fuchsine basique.
- Les meilleurs taux de décoloration ont été obtenus au pH naturels des solutions, pH=6.62 pour le bleu de méthylène et pH=8.49 pour la fuchsine basique.
- L'élimination des colorants décroit avec l'accroissement de la concentration initiale en colorant. la quantité adsorbée est d'autant plus faible que la concentration initiale est grande.
- Les rendements d'éliminations des colorants sur les tiges de dattes augmentent avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la masse optimale à était estimée à 0.1g pour les deux colorants à partir de cette masse les taux de décoloration diminuent progressivement.

Les résultats de l'adsorption des colorants sur les morceaux de tiges des dattes ont révélés les résultats suivant :

- Une cinétique relativement lente, l'équilibre est atteint après 105 minutes de contact entre l'adsorbat/adsorbant. On remarque que la poudre des tiges donne des résultats meilleurs en comparaison avec les morceaux qui enregistrent des taux relativement faible (**73%** et **67%** pour le bleu de méthylène et la fuchsine basique respectivement).
- Des Résultats similaires avec celles obtenus pour la poudre des tiges de dattes ont été enregistrés lors de l'étude de l'effet du pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale en colorant avec les morceaux de tiges de dattes mais avec des taux relativement faibles.

La caractérisation structurale de poudre des tiges de dattes après l'adsorption des colorants a montré une réduction des pics caractéristiques des groupements hydroxyles et l'apparition de nouveaux pics des groupements amines indiquant ainsi la fixation des colorants sur les tiges de dattes.

En fin, l'utilisation de la biosorption en tant que processus de traitement des effluents s'avère prometteuse dans l'élimination de colorants de l'eau, la modification chimique du matériau apportera beaucoup plus d'informations qui contribueront à une meilleure compréhension du phénomène de biosorption et de l'efficacité obtenue. Tout de même d'autres procédés en couplage avec des traitements peuvent être envisagé tel que les procédés membranaire, photocatalyse, et électrosorption, pour tirer un maximum de profit de ce matériau.

Références bibliographiques

[1] https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/1-historique-des-colorants/ consulté le 19 avril 2019

[2] https://www.etudier.com/dissertations/Les-Colorants-Alimentaires/52010.html Publié le 6 juin 2010

[3] https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Colorant.html

[4] **N. Barka**, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel. Thèse doctorat, Université Agadir, Maroc, (**2008)**.

[5] **N**. **Nait Merzoug**, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras (**2014)**

[6] http://webphysique.fr/colorant/

[7] **P. Arnauld**. Cours de chimie organique. 15éme edition. Dunod éditeur **(1990)**.

[8] Recueil des nomes français de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4 ème édition AFNOR **(1985)**.

[9] **J. Lederer**. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauewelearts. Malone S.A. Edition **(1986)**.

[10] **K. Ounissa**., Biodégrabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER **(2009)**.

[11] **Jr. Weber W J., Vanviet BM**. Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A. èse de Magistère Université Mentouri Constantine **(1996)**.

[12] **Xiuli Han., Wei Wang., Xiaojian MA.** Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chemical Engineering Journal. Vol 171 **(2011)**

[13] http://www.dotapea.com/2T, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations.

[14] **S**. **Chetioui**, Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. Université Mentouri Constantine.**(2010)**

[15] **A**. **Reffas ,** Etude de l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Université Mentouri Constantine. **(2010)**

[16] http://colorantsalmentaires.e-monsite.com/pages/les-differents-colorants/b-les-colorants-synthetiques.html

[17] **K. Venkataraman**, « The Chemistry of Synthetic Dyes », , Academic Press,New York, vol.1. **(1952 et 1971)**

[18] **K. Venkataraman**, «The Chemistry of Synthetic Dyes » Academic Press,
New York, vol.2 et 4. **(1952 et 1971)**

[19] **P. Hanczyc**, Applications of chromophores and multiphoton
techniques to study structure and interactions of biomacromolecules in assembled state, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Göteborg, Sweden **(2013)**.

[20] **GW. Urbanczyk, B J. Lipp-Symonowicz, J.ApplPolymSci**, Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation, **(1994)**.

[21] **G. Crini, F. Gimbert, C. Robert, B. Martel, O. Adam, N. Morin-Crini, F. De Giorgi, P.M. Badot, J**. Hazard, The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosanbased adsorbent: batch studies, Journal of HazardousMaterials, vol.153, pp:96-106,**(2008)**.

[22] **D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, JV Weber**. Applied Surface Science, Volume 167, Issue 1, pp 51-58

[23] **C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. El Aloui, J.M**. Herrmann, Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry, Volume, 158, Issue 1, pp. 27-36 ,**(2003)**

[24] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, **(2003)**.

[25] **M. Stolte, M.** Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus what the endoscopist can (and must) see, Acta Endosc, Volume 31, Issue 2, pp125–130 **(2001)**

[26] **Jabs CFI, Drutz HP, Summit Jr RL**, The role of intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery, American Journal of Obstetrics and Gynecology, Volume 185,pp 1368–1373, **(2001)**

[27] **L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat**, Water Research, Volume 30, Issue 5, Pages 1137–1142, **(May 1996).**

[28] **J.P. Chen, L. Wang**, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. Chemosphere, Volume 54, pp 397-404, **(2004)**

[29] **W.J. Weber, B.M. Vanvliet**, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1. Volume 55, pp 80-115 **(1998)**

[30] **U.K. Tragneg, M.T. Suiclan**, « Evaluation of surface and film diffusion · coefficients for carbon adsorption» Water RES, Volume 23, pp 267-273, **(1989)**

[31] **J.Belegald**. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris, Editions techniques, pp 5 **(1987)**.

[32] **A. Anliker**, Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74. **(1979)**

[33] **K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew**. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648, **(1981)**.

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

[35]. L'industrie au Regard de l'environnement. Site électronique : http://www.nord-pas-de-calais.drire.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf.

[36] **EPA**, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN, pp103-33-3. **(1998)**

[37] **S. Barclay, C. Buckley**, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the South African. Water Research Commission, vol1, **(2000)**.

[38] **N. Sedira**, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes,mémoire de magister, Université de Souk-Ahras, **(2013)**.

[39] **P. Wuithier**, Raffinage et génie chimique, Édition Technip, Paris, **(1972)**.

[40] **E. Koller**, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD, pp : 364- 366, **(2005)**.

[41] **T. Vermulin, M D. Levari**, Adsorption and Ion Exchange, In Perry's Chemical Engineers 'Hand Book: Section 16, 6ème Editions, New York, **(1984)**.

[42] **N. OUBAGHA**. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri,tizi ouzou, p22-23, **(2012)**

[43] **D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V .Weber**. Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58, **(2000)**

[44] **N. Barka** . L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65, **(2008)**

[45] **K. Bellir**, Caractérisation de la rétention du cuire par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse magistère, université Mentouri Constantine **(2002)**.

[46] **E L. Slejko, M. Dekker**, Adsorption Technologie, a step by step approachsolutions to process evaluation and application, New York, **(1985)**.

[47] **M. Tace**, Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. triazins en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H2O2, université de Poitiers, Thèse de doctorat, **(1993)**.

[48] **C H.Giles, D. Smith**, ColloidInterf, Sci, pp: 755-765, **(1974)**.

[49] **M. Belmouden**, Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols, thèse de doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, **(2000)**.

[50] **I. Langmuir**, The adsorption of gases on plane surface of glass,Soc, pp: 1361,**(1918)**.

[51] **W J. Weber, P M. McGinley, L E. Katz**, Water Res. pp: 499-528, **(1991)**.

[52] **J. Braz**, ChemEng, vol.26, n°2, São Paulo Apr, **(2009)**.

[53] **L. Amirouche**, Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc(II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, **(2011)**.

[54] **A. Abouzaid**, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62. **(2001)**

[55] https://books.openedition.org/irdeditions/10714?lang=fr

[56] https://fr.wikipedia.org/wiki/Phoenix_dactylifera

[57] **A.K. Bledzki and J. Gassan** . Composites reinforced with cellulose based fibers. Prog Polym Sci. 24(2), 221-274. **(1999)**

[58] **M. Rinaudo and J.P. Joseleau .** La biomasse végétale peut-elle concurrencer le pétrole CERMAV-CNRS, www.cermav.cnrs.fr/etat_art/biomasse_petrole.pdf, consulté en mai 2013. **(2008)**.

[59] **R. A. Young** Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo 1. **(1997)**

[60] **O. Bobleter**. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Prog Polym Sci 19, p797-841. **(1994)**

[61] **A. Gandini, M. N. Belgacem,** La chimie des substances renouvelables. L'actualité chimique. November-December, p6-14 **(2002)**

[62] **R. M. Rowell, A. R. Sanadi, D. F. Caulfield and R. E .Jacobson.** Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities, in "Lignocellulosic Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo **(1997)**

[63] **V. Vipasiri, L. Shaomin, B. Jin, W K. Chris, C. Saint.** Adsorption of congo red by three Australian kaolins, ELSEVIER, Applied Clay Science, Vol 43. **(2009)**

[64] **Vipasiri Vimonses., Shaomin Lei., B D. Bo Jina, W K Chris Chow. Chris Saint**., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. Chemical Engineering Journal, Vol148. **(2009)**

[65] https://docplayer.fr/amp/15494432-Caracterisation-thermophysique-du-bois-de-palmier-dattier-en-vue-de-son-utilisation-en-isolation-thermique-dans-l-habitat.html

[66] **Sana Nouacer**, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, **(2015)**