République Algérienne Démocratique populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté des Science et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et de l'Environnement

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de master

En génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

ELIMINATION DES COLORANTS SUR UNE MATRICE SYNTHÉTIQUE.

Proposé et diriger par :

Dr Yous Radia

Dr Khalladi Razika

Réalisé par :

Rassoul Siham

Benamour Hafidha

PROMOTION 2019/2020


بسم الله الرحمن الرحيم



Remerciements

Tout d'abord, Nous remercions Dieu de nous avoir donné la grâce de la santé et du courage pour faire ce travail.

En premier lieu, Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promotrice ***Dr yous Radia*** *pour l'encadrement de ce mémoire et leurres conseils*

Précieux et leurres encouragement nous ont été d'une aide dans la réalisation de ce mémoire merci.

Et Co-promotrice ***Dr Khalladi Razika*** *pour nous avoir suivies Avec patience et intérêt dans ce travail*

Nous tenons à remercier : professeur cherifi comme un président de jury et Dr Nedjhioui comme un examinateur.

Merci pour avoir accepter de juger notre travail.

Enfin nous remercions tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Siham et Hafidha

Dédicace

Papa, Maman

Aucune expression, ni aucune dédicace ne pourrait exprimer mes meilleures reconnaissances. Vous avez guidé mes premiers pas, et vous étiez toujours une source intarissable d'amour et de sacrifice. J'espère réaliser en ce jour un de vos rêves, Dieu vous protège et vous donne une longue vie.

A mes très chères sœurs : Chahira, Karima, Sadjia, el Ratiba.

A mes très chers frères : Abd elgani, Mohamed et hamid.

Aux fleurs de la famille : Nour elyakine, mallak , Houda, Ishek, Rahaf Elbatoul, Maram, Haroun, Khawla.

Mes chers amis:Wafaa, Ahlem, Sabrina, Sarah, Rima, Fatma et en particulier mon binôme Hafidha.

En témoignage de l'amitié qui nous unie et des souvenirs de tous les moments je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Enfin à tous les étudiants de notre promotion

« Génie chimique »

Siham

Dédicace

Je dédie le fruit de mon effort à la source de la tendresse, ma mère, que Dieu la protège.

À qui je suis arrivé à ce jour, mon cher père, que Dieu prolonge sa vie.

A mon seul frère et à mon soutien dans la vie, "Daif Allah", que Dieu facilite son chemin.

A mon neveu, mais à mon deuxième frère, "Yussef", je lui souhaite bonheur et succès dans sa vie

A toutes mes sœurs, que Dieu éclaire leur chemin et les rende heureuses.

Quant à ma compagne et amie de ma vie, "Siham", avec qui j'ai partagé ce travail, je lui souhaite bonne chance, bonheur et succès.

À toute ma famille

A tous mes amis, en particulier Sarah, Rima, Salma, Farida, foula, somia.

Hafidha

Designed by pngtree

الملخص

. وفقا للتنمية الصناعية التي تزيد من مشكلة تلوث المياه، من المنتجات المختلفة، من المهم اليوم لدراسة وتطوير أساليب لتنظيف المياه.

في عملنا، نحن مهتمون بدراسة امتزاز صبغة إيوزين y على البنتونيت الجزائرية التي تأتي من روسيل دي مغنية (غرب الجزائر).

من أجل فهم آلية الامتزاز من الأيوزين على البنتونايت، استخدمنا نتائج حركية الامتزاز فعلت بالفعل. تم اختبار العديد من نماذج النقل الجماعي: نموذج ويبر وموريس الخارجي، بويد، ويبر وموريس نموذج النقل الجماعي الداخلي، نموذج أورانو وتاتشيكاوا، والطراز الحركي من الدرجة الأولى والثانية. الدراسة واستنادا إلى المقارنة بين النماذج المختلفة بمعامل الانحدار (R2) لكل نموذج، والذي يظهر أن انتشار داخل الجسيمات هو أفضل نموذج. الحد الأقصى لمقدار الامتزاز خشب الأبنوس من قبل مونتموريونيت هو النظام 145 ملغ / غرام بعد 100 دقيقة من الاتصال .

الكلمات المفتاحية : الامتزاز، صبغ، إيوزين، الطين ،البنتونيت ، الانتشار.

Résumé

D'après le développement industriel qui accroit le problème de la pollution des eaux, a partir des différents produits, Aujourd'hui il est important d'étudier et développer des méthode pour la dépollution des eaux.

Dans notre travail, nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant de l'Eosine y sur la bentonite Algérienne qui provenant de Roussel de Maghnia (Ouest Algérie).

Dans le but de comprendre le mécanisme d'adsorption de l'éosine sur la bentonite, nous avons utilisé les résultats des cinétiques d'adsorption déjà fait. Plusieurs modèles de transfert de masse ont été testés : modèle externe de Weber et Morris, Boyd, modèle de transfert de masse interne de Weber et Morris, modèle de Urano et Tachikawa et modèle cinétique de premier et second ordre. L'étude et basé sur la comparaison entre les différents modèles par le coefficient de régression (R^2) de chaque modèle, qui montre que la diffusion intra particulaire est le meilleur modèle. La quantité d'éosine maximale adsorbé par la montmorillonite est d'ordre 145 mg/g après 100 minute de contacte.

Mots clé : Adsorption, colorant, l'Eosine, argile, bentonite, diffusion.

Abstract

According to the industrial development that increases the problem of water pollution, from the different products, Today it is important to study and develop methods for the clean-up of water.

In our work, we are interested in the study of the adsorption of the dye of Eosine y on Algerian bentonite that comes from Roussel de Maghnia (West Algeria).

In order to understand the adsorption mechanism of eosine on bentonite, we used the results of adsorption kinetics already done. Several mass transfer models were tested: Weber and Morris external model, Boyd, Weber and Morris internal mass transfer model, Urano and Tachikawa model, and first- and second-order kinetic model. The study and based on the comparison between the different models by the regression coefficient (R2) of each model,

which shows that intra-particulate diffusion is the best model. The maximum amount of ebony adsorbé by montmorillonite is order 145 mg/g after 100 minutes of contact.

Keywords: Adsorption, dye, Eosine, clay, bentonite, diffusion.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction général……1

Chapitre I : la pollution des eaux par les colorants

I.1 Introduction……...…….3

I.2 La pollution de l'eau…….…….3

I.2.1 Définition ……...3

I.2.2 Différents types de pollution de l'eau ……3

I.2.2.1 Pollution physique……...3

I.2.2.2 Pollution chimique……...4

I.2.2.3 Pollution biologique…….4

I.2.3 Source de pollution…….4

I.2.3.1 La pollution naturelle……..4

I.2.3.2 La pollution industrielle ……5

I.2.4 Substances polluantes pour l'eau……5

I.2.5 Impact des polluants……...6

I.3 Les eaux usées……...8

I.3.1 Généralité……8

I.3.2 Définition……8

I.3.3 Origine des eaux usées……8

I.4 Les colorants…….9

I.4.1 Historique……...9

I.4.2 Définition……...9

I.4.3 Nature des colorants……10

I.4.3.1 Les colorants naturels……...11

I.4.3.2 Les colorants synthétiques…….11

I.4.4 Classification des colorants…….11

I.4.4.1 Classification chimique……12

a. Les colorants azoïques…….12

b. Les colorants anthraquinoniques……..12

c. Les colorants xanthène…….13

I.4.4.2 Classification tinctoriale……13

a. Les colorants à mordants……...13

b. Les colorants basiques ou cationiques……..14

c. Les colorants acides ou anioniques……...15

I.4.5 Utilisations des colorants…….15

I.4.6 Toxicité des colorants……...16

I.5 Eosine…….....17

I.5.1 Définition……..17

I.5.2 Eosine y……17

I.5.2.1 Application majeure……...19

I.5.2.2 Sécurité/toxicité…….....20

I.6 Procédée d'élimination des colorants…….20

I.7 Conclusion……...20

Chapitre II : L'Adsorption et L'Argile

II.1 Introduction.....21

II.2 Définition de l'adsorption.....21

II.3 Types d'adsorption.....22

II.3.1 L'adsorption physique (Physisorption).....22

II.3.2 L'adsorption chimique (Chimisorption)..... …23

II.4 Application 24

II .5 Description du mécanisme d'adsorption.....25

II.6 Isothermes d'adsorption.....26

II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....26

II.7 Cinétique d'adsorption.....28

II.7.1 Modèle globale de la cinétique.....28

II.7.2 Modèles cinétiques 29

II.7.2.1 Le modèle de Lagergren (modèle pseudo- cinétique d'ordre 1).....29

II.7.2.2 Le modèle de Ho et Mckay (modèle pseudo-cinétique d'ordre 2).....29

II.7.3 Modèle de transfert de matière externe.....30

• modèle de Weber et Morris 30

•Modèle de Boyd 31

II.7.4 Modèle de la diffusion intra-particule.....31

•Le modèle de Weber et Morris interne.....31

•Le modèle d'Urano et Tachikaoua 32

II. 8 Rôle des paramètres physico-chimiques.....32

II. 8.1 Le pH.....32

II. 8.2 La température.....32

II.8.3 Surface spécifique.....33

II.8.4 Nature de l'adsorbat.....33

II.8. 5 Polarité 33

II 9 choix d'adsorbants.....33

II.9.1 Charbons actifs.....33

II.9.2 Gels de silice.....34

II.9.3 Les argiles 34

II.9.4 Les alumine activées.....34

II.10 Argiles.....34

II.10.1 Définition.....34

II.10.2 Classification et structure des minéraux argileux.....35

a)Structure de minéraux argileux.....35

b) Classification des argiles.....36

II.10.3 Principaux Types d'argile.....36

II.10.4 Smectites.....37

II.10.5 La bentonite.....37

II.10.5.1 Origine de la bentonite.....38

II.10.5.2 Structure et composition de la bentonite.....38

II.10.5.3 L'utilisation de la bentonite.....39

II.10.5.4 Propriétés des argiles 39

a) L'hydratation et le gonflement.....39

b) La capacité d'échange cationique.....39

c)La surface spécifique.....39

II.11 Conclusion.....40

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1 Introduction.....41

III.2 Matériels et produits.....41

III.2.1 Adsorbant et produits utilisés.....41

III.2.2 Matériel et appareillage.....41

III.3 L'adsorbant utilisé.....41

III.4 Caractérisation de la bentonite.....41

III.5 Méthodes de calculs.....42

III.5.1 La courbe d'étalonnage.....42

III.5.2 Le spectrophotomètre UV-VISIBLE.....42

III.5.3 Calcul des quantités adsorbées.....44

III.6 Résultat et interprétation.....45

III.6.1 la Courbe d'étalonnage.....45

III.6.2 Etude paramétrique de l'adsorption de l'Eosine Y sur la bentonite.....46

III.6.3 Modèle globale d'adsorption.....47

III.6.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....49

III.6.5Détermination des coefficients de diffusion d'adsorption des adsorbats sur l'argile….51

III.6.5.1 Modèles diffusionnels.....51

a/Modélisation de transfert de matière externe.....52

b/Modélisation de transfert de matière intra particulaire.....54

III.7 Comparaison entre différents modèles cinétiques étudié.....56

Conclusion Général.....57

Référence bibliographique

Liste des tableaux

- ✓ **Tableau I.1 :** les effets des polluants environnementaux et sanitaires……...7
- ✓ **Tableau I.2 :** les principaux groupes chromophores……10
- ✓ **Tableau I.3 :** principaux groupes auxochromes……...10
- ✓ **Tableau I.4 :** propriété de l'éosine y……19
- ✓ **Tableau II.1 :** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique…24
- ✓ **Tableau II.2.** Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux…….40
- ✓ **Tableau III.1**.caractéristique de la bentonite……...42
- ✓ **Tableau III.2 :** la valeur λ_{max} de l'adsorbat……..45
- ✓ **Tableau III.3:**Absorbance en fonction de la concentration de l'Eosine y……...45
- ✓ **Tableau III.4:**valeurs des modèles de diffusion de film, des particules, de réaction chimique……49
- ✓ **Tableau III.5:** Paramètres des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre de l'éosine sur la bentonite…….51
- ✓ **Tableau III.6:** Valeurs des coefficients de diffusion externe obtenu par les deux modèles…….54
- ✓ **Tableau III.7:** Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon le modèle de Weber et Morris, d'Urano et Tachikawa…….56

Liste des figures

Figure I.1 : structure moléculaire d'un colorant azoïque…….12

Figure I.2 : structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique…….13

Figure I.3: structure moléculaire d'un colorant xanthène……13

Figure I.4 : structure moléculaire d'un colorant mordant……14

Figure I.5 : formule développé du bleu Capri……..15

Figure I.6 : formule développées du rouge Congo……..15

Figure I.7 : structure chimique de l'Eosine y……..18

Figure I.8 : Eosine y poudre……18

Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption…….22

Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique……23

Figure II.3 : Adsorption chimique……...23

Figure II.4 : Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant……25

Figure II.5 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide…….28

Figure II.6: Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile……..35

Figure II.7: Structure générale des phyllosilicates……..35

Figure II.8: Structure de la montmorillonite……38

Figure III.1. Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre……..43

Figure III.2: Courbe d'étalonnage obtenue par spectrométrie UV- visible pour le colorant de l'Eosine…….45

Figure III.3 : cinétique d'adsorption de l'Eosine sur la bentonite……...46

Figure III.4 : modèle de diffusion de l'éosine dans le film de la bentonite…….47

Figure III.5 : modèle de diffusion dans les particules……48

Figure III.6 : modèle de réaction chimique……48

Figure III.7: Application du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'Eosine sur labentonite…….....50

Liste des figures

Figure III.8 : Application du modèle du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'Eosine sur la bentonite……..50

Figure III.9: Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption de l'Eosine y sur
l'argile……...52

Figure III.10 : Modèle de BOYD : Courbe de Bt en fonction du temps…….53

Figure III.11: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'Eosine sur la bentonite selon le modèle de Morris et Weber…….54

Figure III.12 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'Eosine sur la bentonite selon le modèle d'Urano et Tachikawa……55

Liste des abréviations

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

Ce : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - Ce).V$

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L)

F : fraction partielle à l'équilibre $F = (qt/qe)$.

K_f, K_c, k_p : constante de vitesse.

qt : la capacité d'adsorption au temps t ($mg.g^{-1}$)

q_{eq} : la capacité d'adsorption lorsque l'adsorption a atteint l'équilibre ($mg.g^{-1}$),

k_1 et k_2 : Constante de vitesse (min^{-1})

t : Temps (min)

Qe et Qt : sont les quantités adsorbées

C : La concentration du soluté dans le liquide (g/m^3)

C_s : La concentration du soluté dans la particule solide (g/m^3),

β : Le coefficient de transfert de masse externe (cm/s),

C_0 : La concentration initiale du soluté dans la solution (mg/l),

C_A: La concentration de l'adsorbant (g/L),

q : La quantité en (mg) d'adsorbat par (g) d'adsorbant (mg/g),

d_p : Le diamètre de la particule (m),

ρ_{app} : La masse volumique apparente de l'adsorbant (g/cm^3)

F : fraction adsorbée du soluté aux différents temps ($F = q/qe$)

q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

B : fonction mathématique de F

D_i : coefficient de diffusion effective (cm^2/s),

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($mg/g\ min^{1/2}$)

Liste des abréviations

$t^{1/2}$: temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde.

r_0 : diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

D : coefficient de diffusion intra particule ($cm^2\ s^{-1}$)

K_w : Coefficient de diffusion global dans la particule solide ($mg.g^{-1}.s^{-1/2}$).

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

CEC : capacité d'échange cationique

R^2 : coefficients de corrélation

λ_{max} : la longueur d'onde.

UV-VIS : Ultra Violet Visible.

PH : potentiel d'Hydrogène.

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

A : absorbance (sans unité).

Ɛ : coefficient d'extinction molaire (ou d'absorption moléculaire) dans les conditions de l'expérience ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

ℓ : épaisseur de solution traversée par le faisceau de lumière (cm).

C : concentration molaire de l'espèce chimique colorée ($mol.L^{-1}$).

R% : Le taux de décoloration

Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau fait partie de notre environnement naturel tout comme l'air que nous respirons et la terre qui nous porte et nous nourrit ; elle constitue un des éléments familiers de notre vie quotidienne [1].

L'activité des sociétés porte de plus en plus gravement atteinte à la reproduction des milieux de vie: sol, air, eaux de surface et souterraines, forets, fleuves, lacs, mers et océans sont touchés et jusqu'atmosphère [2].

Parmi les problèmes qui menace l'environnement, les produits chimiques fabriqués par l'Homme. L'utilisation accrue de certains produits chimiques d'origine industrielle (colorants, détergents, hydrocarbures, phénols, engrais, pesticides) ou médicale (antipaludéens, antibiotiques, analgésiques, etc.), est à la base de nombreux cas de pollution des eaux, des sols, de l'air ou d'intoxications accidentelles ou volontaires, et suscite à l'heure actuelle une attention particulière à l'échelle mondiale [3].

Près de 5 à 25% des colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés et se retrouvent dans les eaux usées et sont susceptibles de polluer les eaux, les espèces aquatiques notamment la faune et la flore. Les colorants organiques sont des polluants persistants. Leur élimination appelle des méthodes appropriées. L'élimination des colorants organiques ainsi que celles d'autres polluants organiques ou inorganiques des eaux usées s'avère donc nécessaire. Plusieurs techniques d'élimination des colorants organiques des eaux usées sont utilisées et incluent des méthodes biologiques, chimiques et physiques. Ces méthodes englobent entre autres procédés la floculation, la précipitation, la filtration sur membrane, l'échange d'ions, l'ozonation, l'irradiation et l'adsorption. La plupart de ces méthodes sont coûteuses, exigent beaucoup d'énergie, produisent d'énormes quantités de boues ou génèrent des dérivés parfois plus toxiques que les produits initiaux eux-mêmes. Parmi les procédés de traitement des eaux polluées par les colorants organiques, l'adsorption s'avère être le plus efficace [4].

La performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité et sa régénération. Parmi ces supports les argiles, qui sont en plus de leur faible coût et leur abondance, ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques en raison de leur petite taille en conditions naturelles. L'argile qui fait l'objet de ce travail c'est la "bentonite" de la région de Maghnia (Ouest Algérie).

Notre travail a pour objectif d'étudier et de modéliser de l'adsorption d'un colorant organique, l'Eosine jaunâtre, à partir de la montmorillonite qui utilisé comme un adsorbant. Différents modèles de transfert de masse ont été testés : modèle externe de Boyd, modèle externe de Weber et Morris, modèle Urano et Tachikawa, modèle de diffusion interne de Weber et Morris et modèles cinétiques de premier et second ordre. Une comparaison basée sur le coefficient de régression (R^2) a été réalisée entre ces derniers pour déduire le modèle qui décrit le mieux la cinétique et le mécanisme d'adsorption du système.

Dans notre travail nous avons réalisez deux parties:

La première partie concerne la partie bibliographique et la deuxième partie s'articule sur l'expérimentation.

La partie bibliographique répartie en deux chapitres :

Chapitre 1 : qui s'intéresse à l'étude de la pollution des eaux, origine des eaux usées, les différents polluants comme les colorants et ses caractéristiques, qui nous permettront d'évaluer leurs toxicités sur la santé et sur l'environnement.

Chapitre 2 : nous donnerons des généralités sur l'adsorption ensuite nous détaillerons les différents modèles applicables pour décrire la cinétique d'adsorption.

La partie expérimentale traitera :

Chapitre 3:présente les matériels et méthodes employés pour faire la partie expérimentale, les dispositifs expérimentaux, la méthodologie employée lors des expérimentations, suivi par la modélisation des résultats de la cinétiques.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :

La pollution des eaux par les colorants

I.1/Introduction

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution [5].

Les colorants sont omniprésents Ce sont des composés chimiques organiques qui peuvent être naturels ou synthétique [6].

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [7].

La contamination est, sensu stricto, utilisé pour décrire le fait qu'un certain produit chimique composé et présent dans un certain habitat et/ou les organismes qui y vivent, à une concentration supérieure à la normale ou à la valeur de fond, ce qui est du à des causes.

La pollution peut alors être définie comme n'importe quelle forme de contamination dans un écosystème l'impact néfaste sur les organismes de cet écosystème, en modifiant le taux de croissance et la reproduction d'espèces végétales ou animales, ou en interférent avec les commodités, confort, santé ou valeur des propriétés. Dans un sens plus large, les termes contamination el la pollution comprennent également toute modification physique qui modifie l'énergie ou le débit de rayonnement dans un environnement (comme une source de chaleur ou un élément), ou même la présence d'une espèce envahissante [8].

I.2/ La pollution de l'eau

I.2.1/Définition

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par Lhomme et ses activités. Elle perturbe les conditions de la vie de la flore et de la faune aquatique ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique [9].

I.2.2/Différents types de pollution de l'eau

I.2.2.1/Pollution physique

IL s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau; qui lui confèrent un caractère trouble.

On distingue aussi les matières décantées (plus lourds que l'eau elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau).

La pollution physique désigne autre type de pollution, telle que la pollution thermique due au température élevée qui cause une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une

réduction de la solubilité des gaz, et la pollution radioactive où la radioactivité des eaux naturelles est peut être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire) [10].

I.2.2.2/Pollution chimique

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple: les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autre sels, ainsi que des ions métalliques.

Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses [11].

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories: Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autre éléments toxiques [10].

I.2.2.3/Pollution biologique

Les pollutions biologiques réfèrent à la contamination microbiologique des milieux inhalés et ingérés et aussi à la modification des biocœnoses par introduction intempestive d'espèces animales ou végétales [12].

Un grand nombre de micro-organismes peut proliférer dans l'eau qui sert l'habitat naturel ou comme une simple moyenne de transport pour ces microorganismes.

L'importance de la pollution de l'eau dépend également des conditions d'hygiènes, des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques.

Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient dans l'eau son: les bactéries, les virus, les parasites et les champignons, on parle ainsi de la pollution bactérienne, viral où parasitaire [10].

I.2.3/Source de pollution

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes : chimique, les sédiments apportés par les eaux de ruissellement des champs agricoles et les rejets d'eaux usées non traitées ou partiellement traitées et les effluents industriels, l'élimination des cendres volantes ou des déchets solides dans ou près d'un plan d'eau entraînent de graves problèmes de pollution de l'eau. Mais aussi bactériologiques, pollution thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou superficielles. [13]

I.2.3.1/La pollution naturelle

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. des irruptions volcaniques,

des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [14].

I.2.3.2/La pollution industrielle

Reflète la diversité des usages : elle peut se composer principalement de déchets organiques (industrie agro-alimentaire, papeterie, sucrerie, brasserie,….), mais également de multiples polluants chimiques tels qu'hydrocarbures (ex. pétrochimie), métaux lourds (pétrochimie, métallurgie, construction mécanique, teinturerie, tannerie, …).

Tant l'industrie que les centrales électriques peuvent rejeter des eaux réchauffées dont la température peut atteindre et dépasser 30° [15].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

a. Les métaux : comme le plomb, le zinc, l'arsenic, le cuivre, le mercure et le cadmium dans les eaux usées industrielles nuisent aux humains et aux autres animaux. Comme la pollution arsenic des eaux souterraines, la consommation d'eau arsenic pollué conduit à l'accumulation d'arsenic dans les parties du corps comme le sang, les ongles et les poils causant des lésions cutanées, la peau rugueuse, sèche et épaississement de la peau et, finalement, cancer de la peau [16].

b. Les colorants : et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique [17].

I.2.4/Substances polluantes pour l'eau

L'Homme est une partie intégrante des écosystèmes terrestres. Pour répondre à ses besoins sans cesse plus importants en termes alimentaire et sanitaire, il a synthétisé volontairement toutes sortes de molécules de plus en plus complexes, comme les médicaments à usage médical ou vétérinaire, les produits phytosanitaires, les plastifiants, etc. Ses activités ont généré ou augmenté la présence naturelle d'autres contaminants, sans réelle maîtrise de leur gestion. In fine, il a modifié les cycles naturels, comme celui de l'eau, en dégradant sa qualité et en cherchant à canaliser son écoulement. On entend par substances polluantes pour l'eau celles qui rendent l'eau impropre à sa consommation ou qui dégradent certaines de ses propriétés. Parmi ces composés outre certains composés biologiquement dégradable comme les substances nutritives, on compte aussi de nombreux polluants difficilement voire pas dégradables, par exemple ceux qui contiennent des huiles minérales, des résidus de pesticides, des métaux ou des hydrocarbures halogénés. Dans le cas idéal, les déchets organique se décomposent par autoépuration biologique jusqu'à minéralisation complète pour finir sous forme de substances inorganiques. D'autre polluants, introduits dans l'environnement par l'industrie, sont pratiquement réfractaires à toute forme de dégradation par voie biologique (les PCB, les PBDE…). Leur teneur augmente dans les eaux, les

sédiments et les organismes aquatiques. Plus récemment la dangerosité de certains nouveaux polluants, dits substances émergentes, a été prise en considération par les toxicologues et les pouvoirs publics. D'après François Ramade (communication personnelle), ce sont généralement des substances nouvellement commercialisées et qui présentent un certain degré de nocivité pour l'environnement ou, au contraire, des substances anciennes dont la dangerosité pour l'environnement aquatique a été sous-estimée. Il existe encore un manque de connaissance sur les niveaux d'exposition et/ou sur leur toxicité pour les eaux (ex. substances pharmaceutiques, nouveaux pesticides et leur produit de dégradation, surfactants, etc.) [18].

Les polluants de l'eau sont :

- polluants organiques biodégradables.

- matière en suspension.

- les polluants inorganique (acides et bases, sels).

- les agents pathogènes.

- les chaleurs.

- les radioactifs [19].

I.2.5/Impact des polluants

La pollution est une relation entre les activités humaines et l'environnement.

Elle se caractérise par des perturbations et des dommages sur celui-ci : les impacts environnementaux. On entend les aspects suivants :

-les effets sur la santé et le bien être des populations, les milieux de l'environnement, les écosystèmes (flore et faune incluses), l'agriculture et les bâtiments (considérés comme des objets à protéger) ;

-les effets sur le climat et l'atmosphère ;

-l'utilisation des ressources naturelles (régénératrices et minérales) ;

-le recyclage et l'élimination des résidus et des déchets [20].

Les effets des polluants environnementaux et sanitaires sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : les effets des polluants environnementaux et sanitaires [21].

Polluants	Effets environnementaux	Effets sanitaires
Les matières en suspension	-Eaux plus troubles : perturbe la photosynthèse, la respiration des poissons et colmate les milieux aquatiques	-Transportent des polluants ; ce qui augmente les risques d'absorption de substances toxiques par l'organisme
Pollution organique	-Asphyxie du milieu par consommation de l'oxygène dissous, mort des poissons -Stimulation de la production végétale (eutrophisation) et accumulation de boues -Faiblement biodégradable	-Favorise le développement d'organismes pathogènes pour l'homme
Azote (nitrates, nitrites), phosphore	-Eutrophisation des milieux aquatiques par excès de matières nutritives pour les végétaux (algues) et conduisant à l'asphyxie des milieux -Toxicité de l'ammoniaque et des nitrites pour la faune aquatique	-Nitrates : empoisonnement du sang chez les nourrissons par blocage de l'hémoglobine interdisant le transport de l'oxygène (maladie bleue) -Nitrites : cancers à long terme chez les adultes (même à faible concentration) si associés à certains pesticides
Métaux	-Non biodégradables, bioaccumulables	-Troubles respiratoires, digestifs nerveux ou cutanés -Arsenic, Nickel et Chrome sont également considérés comme cancérigènes
Pesticides	-Substances très dangereuses pour les milieux aquatiques -polluants organiques persistants -S'adsorbent sur les matières en suspension et s'accumulent dans certains compartiments (sédiments, matières organiques, chaîne alimentaire)	- Les plus toxiques : les insecticides - Effets reprotoxiques (malformation, stérilité, troubles de la reproduction), mutagènes et cancérigène

I.3/Les eaux usées

I.3.1/Généralité

Des quantités de plus en plus importantes d'eaux usée sont rejettes dans les écosystèmes aquatique du monde entier. De provenances diverses (foyers, hôpitaux, usines,…), ces eaux véhiculent des polluants en solution ou en suspension de nature chimique (molécules organique, métaux lourds, sels nutritifs,…) ou microbiologique (batteries, parasite). Lorsqu'elles ne subissent aucun traitement préalable, ces eaux sont susceptibles de perturber l'équilibre des milieux récepteurs et de causer des problèmes d'ordre hygiénique comme la contamination des eaux de surface et souterraines. Une certaine dépollution est assure par les sols, les rivières et autres systèmes hydriques .Mais la capacité de cette autoépuration est largement dépassée.si bien que pour protéger la qualité des eaux naturelles comme toute dégradation excessive, de nombreuses eaux résiduaires sont traitées dans des station d'épuration urbaines ou rurales .ce traitement conduit à la réduction des matières oxydables.des matières en suspension et des bactéries[22].

I.3.2/ Définition

Une eau usée toute eau soumit à une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimiques et biologique sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels [23].

I.3.3/Origine des eaux usées

Les activités humaines produisent une grande variété de déchets, dont beaucoup sont entraînés par l'eau, qui doit alors être traitée avant d'être rejetée dans le milieu. L'eau chargée de convoyer ces déchets est qualifiée d'eau usée [23].

a. Eaux industrielles usées : toutes les eaux usées provenant de locaux utilisés à des fins commerciales ou industrielles, autres que les eaux ménagères usées et les eaux de ruissellement.

b. Eaux ménagères usées : eaux usées provenant des établissements et services résidentiels produites essentiellement par le métabolisme humain et les activités ménagères.

c. Eaux urbaines résiduaires : eaux ménagères usées ou mélange des eaux ménagères usées avec des eaux industrielles usées et/ou des eaux de ruissellement [24].

I.4/Les colorants

I.4.1/Historique

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie journalière à savoir la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991(pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m^3/jour et celui du lavage du jean, 10 029 m^3/jour. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le colour Index, sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre [25].

I.4.2/Définition

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. La coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés

chromophores. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes. Un composé est rouge s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur rouge.

Chromophores : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à un

à une absorption dans le visible.

Auxochromes : ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore,

modifient la longueur d'onde λ_{max} et l'intensité du maximum d'absorption [26].

Tableau I. 2 : les principaux groupes chromophores [27].

Groupes chromophores	
-N=N- azo	> C=O carbonyle
-CH= Méthine -CB=	> C=S thiocarbonyle
-CH=N- azométhine N substitué	$-NO_2$ nitro
-CH=NH- azométhine	-N=O nitrozo

Tableau I.3 : principaux groupes auxochromes [27].

Groupes auxochromes	
$-NR_2$ amine tertiaire	$-OCH_3$ méthoxy
-NHR amine secondaire	-I iodo
$-NH_2$ amine primaire	-Br bromo
-OH hydroxyle	-CL chloro

I.4.3/ Nature des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques :

I.4.3.1/Les colorants naturels

Dés 1500 avant notre ère, les Egyptiens réalisèrent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu), la garance (rouge), l'indigo et la pourpre. Dés lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes. Cependant, le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines [28].

Les colorants naturels ont été utilisés : l'indigo (bleu), extrait de l'indigotier, de la famille des papilionacées ; la garance (alizarine, colorant rouge extrait de la racine de Rubia tinctorum) ; le campêche ; la gaude (jaune) ; la cochenille (carmin) ; les murex (coquillages dont on extrayait la pourpre) ; les boues et argiles ; l'oxyde de titane ; le carbonate de calcium ; la poudre de lapis-lazuli (bleu outremer) ; les noirs de carbone [29].

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants naturels a beaucoup diminué. On ne les utilise plus dans l'industrie du textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche, très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché [30].

I.4.3.2/Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules [31].

Les colorants synthétiques organiques et inorganiques sont des copies de légumes, d'animaux, colorants à base de minéraux, et sont fabriqués en laboratoire. Jusqu'au XIXe siècle, tous les colorants étaient d'origine naturelle. Le premier commercial synthétique colorant, mauve, a été développé à partir d'aniline, un dérivé de goudron de charbon, par William Henry en 1856. Aujourd'hui, les chimistes organisent et manipulent des composés organiques pour faire des colorants de toutes les couleurs [32].

I.4.4/Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine; d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques).

Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents [31].

Le colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [33].

I.4.4.1/Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [31].

a. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo [34]

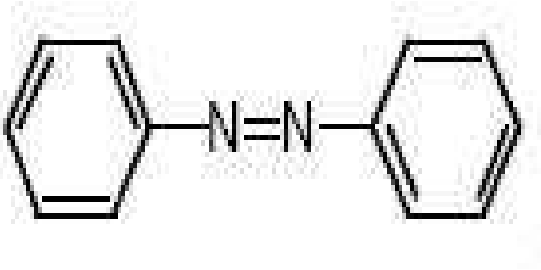


Figure I, 1 : structure moléculaire d'un colorant azoïque [34].

b. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vie 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. la structure de l'alizarine marqua le début de la chimie anthraquinonique. Aujourd'hui, la production comprend un vaste assortiment de colorants aux couleurs résistantes. Les acides anthraquinoniques sont les matières premières les plus importantes pour la synthèse de ces colorants.

Les colorants anthraquinoniques ou la famille des dérivés de la garance représente 23% des colorants de synthèse. La racine broyée de la garance servit de teinture rouge depuis l'antiquité égyptienne jusqu'à la première guerre mondiale. L'alizarine de synthèse obtenue dés la fin du XIXème siècle est chimiquement identique à la matière colorante tirée de la garance. Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau

porteur de 2 fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction de substituant qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus [27].

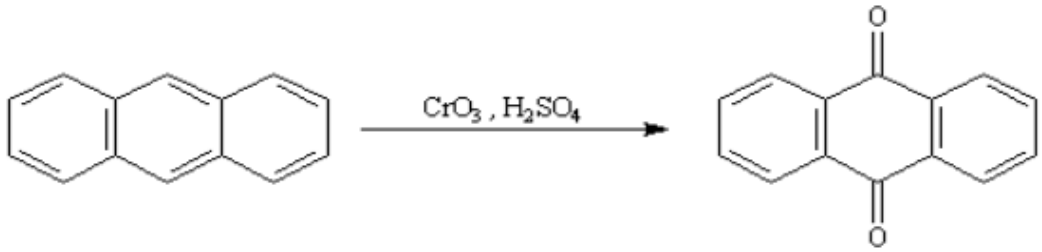


Figure I.2 : structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [27].

c. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [30]

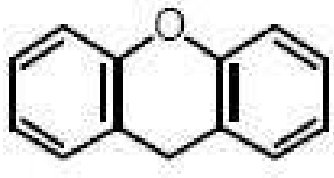


Figure I.3: structure moléculaire d'un colorant xanthène [34].

I.4.4.2/Classification tinctoriale

Cette classification permet aux utilisateurs professionnels, tels les teinturiers, de bien connaître le colorant en question. Il est clair que des informations comme la solubilité dans le bain de teinture, l'affinité vis-à-vis la fibre choisie et la nature de la fixation sont requises pour ce genre d'industrie. Les différentes classes tinctoriales de ces colorants se définie de part leurs auxochromes, et sont, essentiellement, comme suit [35]:

a. Les colorants à mordants

Des colorants solubles qui nécessitent un traitement de mordançage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Cependant, le chrome est le métal le plus utilisé et pour ce, on les appelle «colorants

chromatables». Ci-dessus est représenté un colorant à mordant qu'est l'alizarine et le complexe insoluble formé avec les fibres du tissu [35].

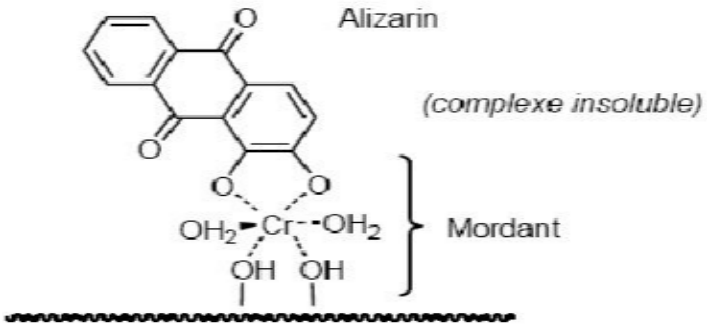


Figure I.4 : structure moléculaire d'un colorant mordant [35].

b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino $–NH_2$ ou imino =NH, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. La soie teinte avec de telles substances présentes des couleurs très variées mais peu solides. Toujours utilisés pour le cuir et le papier, ces colorants ont trouvé des débouchés importants dans le domaine de la teinture des fibres acryliques.

Du fait de la solidité insuffisante des teintes, l'emploi des colorants basiques était en forte régression, mais une fixation satisfaisante a été obtenue sur les fibres acryliques. Ceci a conduit à créer d'autres colorants appartenant à ce même groupe, contenant tous une fonction azotée, mais présentant des structures différentes. La solidité des coloris a été ainsi améliorée Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le Bleu Capri [36].

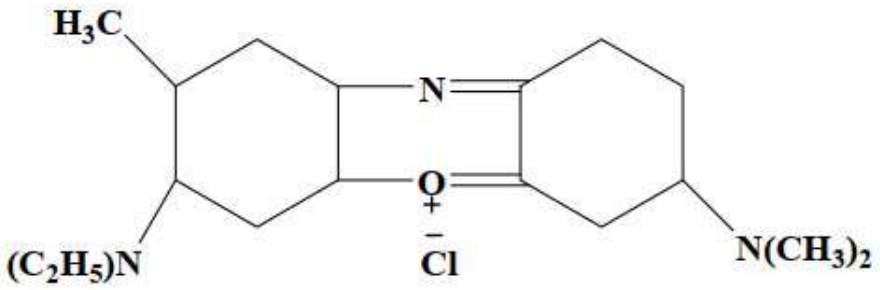


Figure I.5 : formule développé du bleu Capri [36].

c. Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates $NaSO_3^-$ ou carboxylates $NaCOO^-$. Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides.Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques [36].

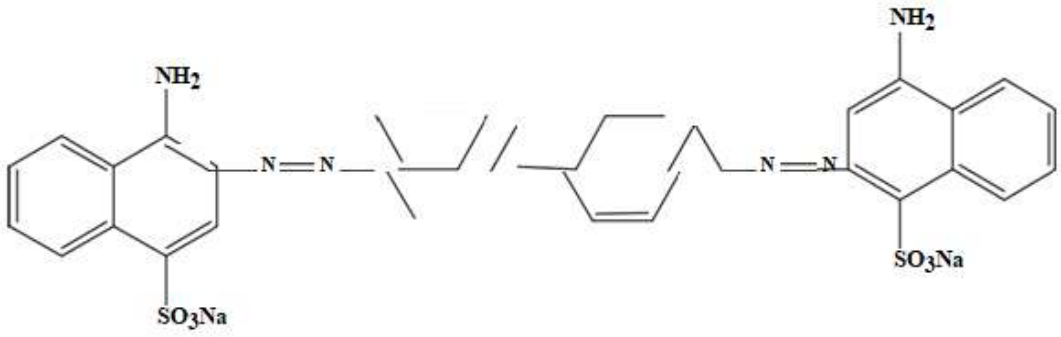


Figure I.6 : formule développées du rouge Congo [36].

I.4.5/Utilisations des colorants

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

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical …);

- dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;

- dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques ;

- dans l'imprimerie (encres, papier) ;

- dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;

- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;

- dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires …) ;

- dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles [37].

I.4.6/Toxicité des colorants

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie.

Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités 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**.** Parmi les colorants industriels, J'étais intéressé particulièrement à la toxicité de colorant azoïque, lequel sont caractérisés par la présence de groupe azo (–N=N-). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle [34].

I.5/Eosine

I.5.1/Définition

L'Eosine est un colorant de couleur orange-rosé aux propriétés asséchantes et antiseptiques. L'Eosine est obtenu à partir d'anhydride phtalique et de résorcinol qui peuvent être faits à partir de goudron obtenu par de la distillation de la houille au cours de la fabrication du coke. L'éosine est un acide, qui est considéré pour avoir une affinité sélective pour le cytoplasme cellulaire (végétal ou animal). Il se fixe de préférence aux molécules basiques et peut remplacer le colorant carmin pour les préparations de zoologie. On l'utilise souvent avec l'Hématoxyline qui colore bien les noyaux cellulaires. L'éosine est pour cette raison très utilisée comme colorant pour la microscopie en laboratoire, pour teindre le cytoplasme des cellules, le collagène, les fibres musculaires, les lymphocytes et les bactéries. Une catégorie de granulocytes, les éosinophiles, dont le nombre augmente au cours des allergies et de certaines parasitoses, tirent leur nom de ce colorant. Il peut également être utilisé pour colorer le bois brut d'un rouge bordeaux avant application de vernis.

Il existe deux composés appelés par ce nom, interchangeables dans leurs utilisations :

- l'éosine B en est un dérivé di-bromo-di-nitro.
- l'éosine Y ou tetra-bromo-fluoresceïne, dérivétetra-bromé de la fluorescéine [38].

I.5.2/Eosine y

Autre nom éosine jaunâtre, fluorescéine [39].

L'Eosine jaunâtre (Eosine y, Eosine Disodique) est un produit de sigma Aldrich, c'est un colorant de classe xanthènes. Elle est stable dans les conditions normales d'utilisation et de stockage. L'Eosine jaunâtre est un désinfectant avec des propriétés asséchantes et antiseptiques, les médicaments dermatologiques à base d'Eosine jaunâtre comme produit actif permettent également d'empêcher les surinfections. En aquariophilie l'Eosine jaunâtre peut remplacer l'emploi de Bétadine en application locale sur des plaies résultant d'une infection bactérienne sur le corps ou les nageoires d'un poisson. L'Eosine jaunâtre est utilisé aussi dans le domaine de papier et de textile. Cependant, le rejet direct des eaux usées contenant de l'Eosine jaunâtre va causer de graves problèmes environnementaux en raison de sa couleur sombre et de sa toxicité [40].

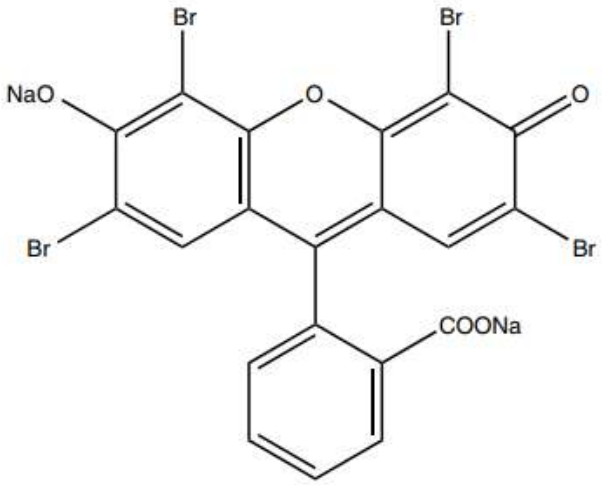


Figure I.7 : structure chimique de l'Eosine y [40].



Figure I.8 : Eosine y poudre [41].

Tableau I.4 : propriété de l'éosine y [42].

Classe chimique/colorant	Xanthene
Formule moléculaire	$C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$
Poids moléculaire	691.85 g/mol
Forme physique	Cristaux rouge-brun ou poudre
Solubilité	Librement soluble dans l'eau ; légèrement soluble dans l'éthanol ; insoluble dans l'éther
Point de fusion	295.5C°
Gamme de ph	0.0-3.0
Changement de couleur à ph	Non-fluorescene(0.0)au fluorescene vert(3.0)
Pka	2.9, 4.5
Absorption (λ_{max})	517nm
Emission (λ_{max})	538nm
Synthèse	Méthode synthétique.

I.5.2.1/Application majeure :

povoltaic dispositifs, filtre de couleur, matériel d'hôte nanoscal, détection des empreintes digitales latentes, encres, détergents, colorants capillaires, cosmétiques, dispositifs de livraison de médicaments inplantables, stents, diagnostic des lésions mammaires, étiquetage des acides nucléiques, détection des protéines, bio marqueurs du stress, phosphoprotéine, métastases du cancer du sein, agent antimicrobien, traitement des brûlures, endodontique, diabète, obésité, cancer du cancer, radiochimie, séquençage de l'ADN, profil d'expression de gène [39].

I.5.2.2/Sécurité/toxicité:

Toxicité aiguë, cancérogénicité, cardiotoxicité, écotoxicité, toxicité environnementale, toxicité microbienne, mutagénicité, dommages d'acide nucléique de neurotoxicité, phototoxicité, toxicité pulmonaire toxicité de reproduction, toxicité de peau [42].

I.6/Procédée d'élimination des colorants

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tender d'inclure des colorants dans nombreux industries.

Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisée. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problème sur l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries.

Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisé pour l'élimination des colorants des eaux usées on peut citer :

1-Adsorption

2-Echange ionique

3-Coagulation-floculation

4-Oxydation

Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation [43].

I.7/Conclusion

Les colorants sont des éléments utilisés dans de nombreux domaines, en particulier dans les industries, qui conduisent à la pollution de l'eau due aux déchets de leur utilisation, ce qui conduit à plusieurs déséquilibres dans les écosystèmes (humains, animaux, plantes, cours d'eau,...).

Par conséquent, l'humanité a trouvé des solutions qui permettent de traiter l'eau à partir de divers polluants.

;

Chapitre II

L’Adsorption et l’argile

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 [44].

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 [45].

II.2/Définition de 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 [46]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide [47].

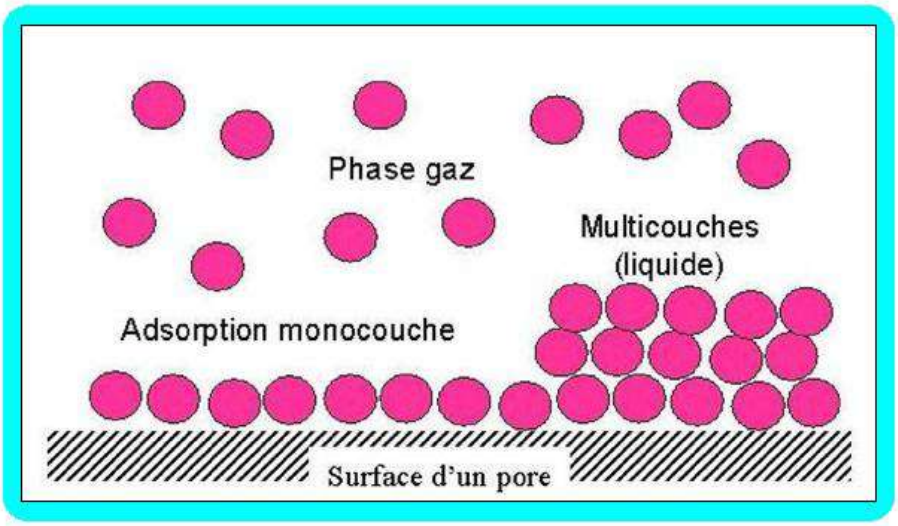


Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [48].

II.3/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 [47].

II.3.1/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.2).

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 [49].

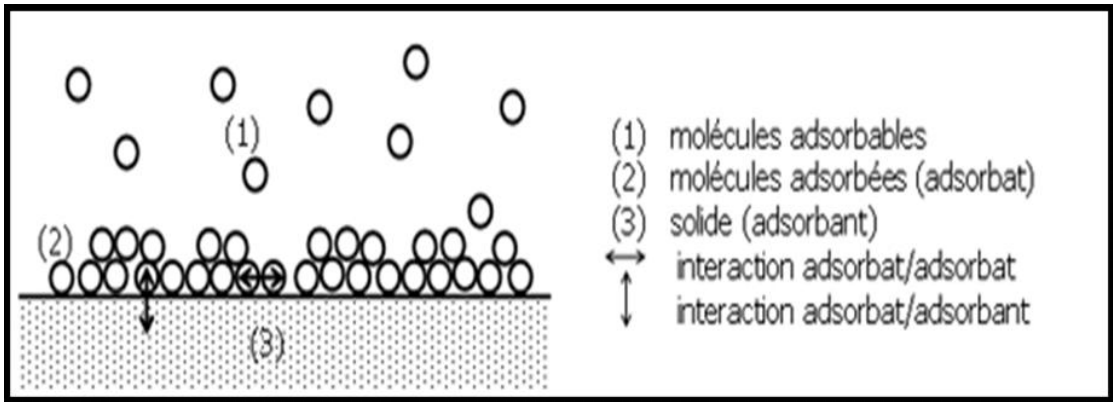


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique [47].

II.3.2/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

Super poser à l'adsorption physique [49].

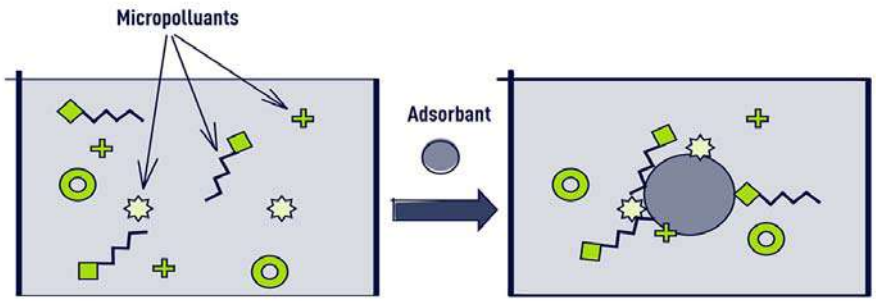


Figure II.3 : Adsorption chimique [50].

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [51].

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kJ/mole	Supérieure à 10 kJ/mole
Energies mises enjeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

II.4/Application

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

1- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;

2- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples de impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;

3- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;

- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse [47].

II .5/Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Généralement, l'adsorption se produit par différentes étapes. La(Figure II.4) représente un matériau (adsorbant) avec les différentes étapes dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [52].

Le soluté va passer par plusieurs étapes

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [53].

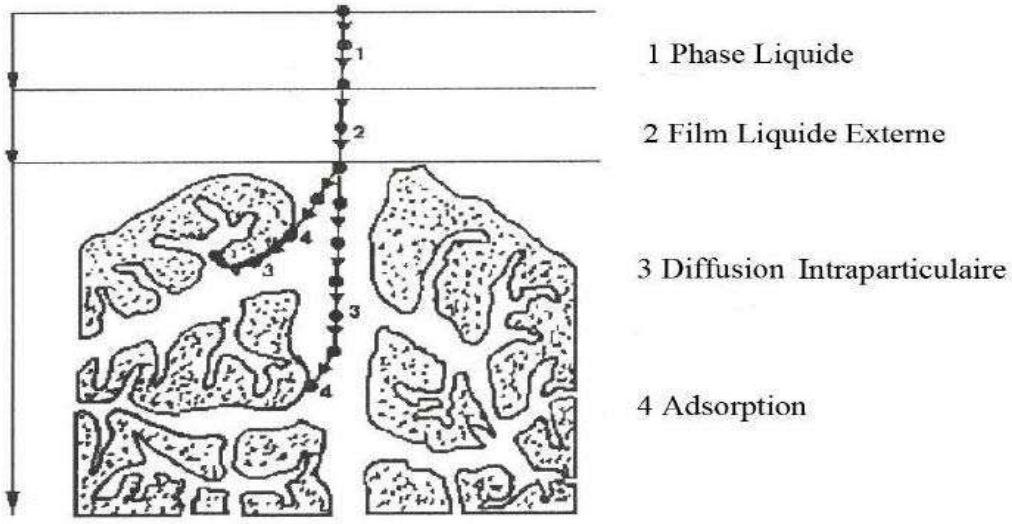


Figure II.4 : Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant [54].

II.6/Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [54].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$\mathbf{q_e = (C_0 - C_e).\ V/\ m = X/m} \qquad \mathbf{(II.1)}$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

Ce : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant

(mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - Ce).V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [54].

II.6.1/ Classification des isothermes d'adsorption

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

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde),

L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). **La figure (II.5)** présente cette classification [57].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes

d'isothermes.

Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

a - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure 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 quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [56].

b- 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 contres les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de 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.

c- 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 [56].

d- 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 crées 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 [56].

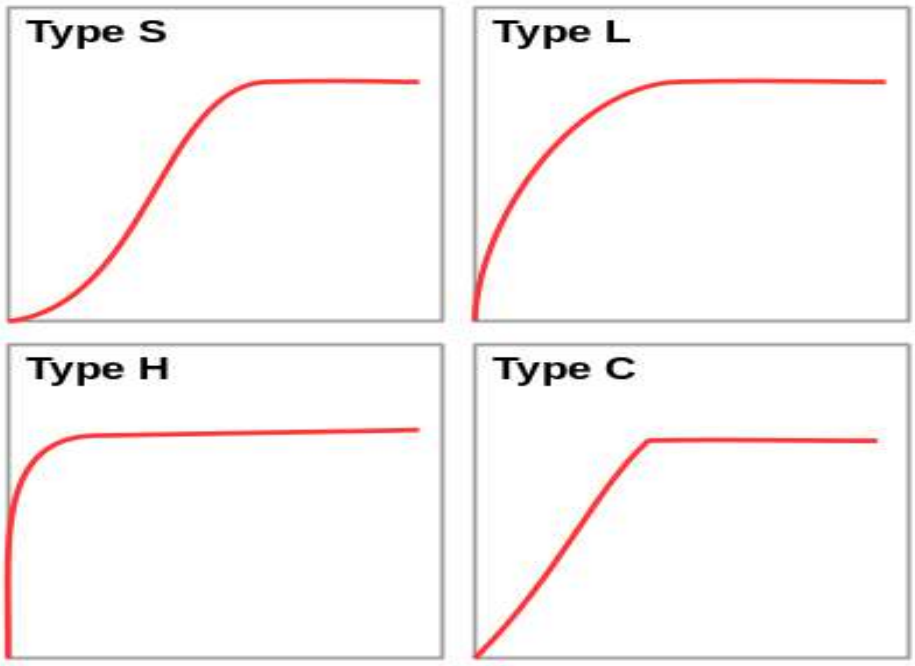


Figure II.5 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [55].

II.7/Cinétique d'adsorption

Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories :

— les adsorbants homogènes dont la structure poreuse est homogène sur toute l'échelle d'un grain ;

— les adsorbants hétérogènes à double porosité (micro et macropores) issus de l'agglomération de cristaux ou des microparticules. Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie alors que les zéolites et les tamis moléculaires carbonés font partie de la deuxième catégorie [26].

La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas décrite de manière satisfait

par les équations, elle est gouvernée par certain nombre d'étapes qui sont:

- Diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe).

- Diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant (diffusion intra-granulaire).

- Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant .Cette étape est très rapide et n'est pas donc limitant [58].

II.7.1/Modèle globale de la cinétique

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, une étude comparative entre trois modèles tels que le modèle de diffusion de film, le modèle de diffusion de particules et le modèle de réaction chimique. Nous avons défini qt / q_{eq} comme F, où qt était la capacité d'adsorption au temps t

($mg.g^{-1}$), et q_{eq} était la capacité d'adsorption lorsque l'adsorption a atteint l'équilibre ($mg.g^{-1}$), dans l'équation suivant :

Modèle de diffusion dans le film : $-In\ (1-F)= K_f t$ **(II.2)**

Modèle de diffusion dans les particules : $1-3\ (1-F)^{2/3}+2(1-F)= k_p\ t$ **(II.3)**

Modèle de rection chimique : $1-(1-F)^{1/3}=k_c t$ **(II.4)**

Où

F : fraction partielle à l'équilibre F = (qt/qe).

K_f, K_c, k_p : constante de vitesse.

K est obtenu en traçant $-\ln(1-F)$ en fonction de t, si la courbe est une droite le processus d'adsorption est controlé par diffusion dans le film liquide [36].

II.7./Modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire [26].

II.7.2.1/Le modèle de Lagergren (modèle pseudo- cinétique d'ordre 1)

En 1898 Lagergreen a proposé un modèle cinétique dit de pseudo premier ordre où la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(Qe - Qt)$ et est exprimé par la relation suivante :

$$\mathbf{d\ Q_t/dt = k_1\ (Q_e - Q_t)} \qquad \textbf{(II.5)}$$

Où :

k_1 : Constante de vitesse, en min-1

t : Temps (min)

Qe et Qt sont les quantités adsorbées, en mg / g, à t = 0 et t, respectivement. En intégrant de l'équation (II.8) entre les instants t=0 et t on obtient la relation suivante :

$$\mathbf{Ln\ (Qe - Qt) = LnQe - k_1 t} \qquad \textbf{(II.6)}$$

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre de saturation se fait en traçant Ln (Qe-Qt) = f(t) [59].

II.7.2.2/Le modèle de Ho et Mckay (modèle pseudo-cinétique d'ordre 2)

La vitesse de réaction de pseudo-second-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Ce modèle de pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte le cas d'une fixation rapide de solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible L'équation de pseudo second ordre est la suivante :

$$d\,Q_t/dt = k_2\,(Q_e - Q_t)^2 \qquad \textbf{(II.7)}$$

Où :

k2 est la constante de vitesse, en g.mg-1.min-1

L'intégration et la linéarisation de l'équation donne:

$$t/Q_t = 1/k_2\,Q_e^2 + 1/Q_e\,t \qquad \textbf{(II.8)}$$

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre de saturation se fait en traçant t/Qt = f(t) [60].

II.7.3/Modèle de transfert de matière externe

Dans le modèle de transfert de masse externe, le concentration du soluté à la surface (Cs) du solide le matériau dépend de la diffusion à travers la frontière couche. Deux modèles mathématiques sont étudiés.

• modèle de Weber et Morris :

L'expression linéarisée de ce modèle est donnée par l'équation Suivant :

$$d_q/d_t = \beta\,A(C-C_s) \qquad \textbf{(II.9)}$$

$$d_c/d_t = -\beta.S(C-C_s) \qquad \textbf{(II.10)}$$

$$S = 6C_B/d_p.\,\rho_{app} \qquad \textbf{(II.11)}$$

Afin de déterminer le transfert de masse externe coefficient (β), nous avons supposé que le la résistance n'est pas négligeable. En effet, il peut être justifié par le fait qu'aux premiers instants (t = 0) la concentration à la surface solide est presque égal à C_0. Où A est la surface spécifique de la particule par unité de masse du solution, et S est la surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution. Pour la frontière condition, l'ancienne relation exprimant le transfert de masse devient :

$$[(dc/C_0)/d_t]_{t\to 0} = -\beta\,S \qquad \textbf{(II.12)}$$

C : La concentration du soluté dans le liquide (g/m^3),
C_s : La concentration du soluté dans la particule solide (g/m^3),
β : Le coefficient de transfert de masse externe (cm/s),
C_0 : La concentration initiale du soluté dans la solution (mg/l),
C_A: La concentration de l'adsorbant (g/L),

q : La quantité en (mg) d'adsorbat par (g) d'adsorbant (mg/g),
d_p : Le diamètre de la particule (m),
ρ_{app} : La masse volumique apparente de l'adsorbant (g/cm^3) [61].

•Modèle de Boyd :

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intra particulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus.

$$Bt = -0{,}4977 - \ln(1-F) \qquad \textbf{(II.13)}$$

où $$F = q/qe \qquad \textbf{(II.14)}$$

avec

F : fraction adsorbée du soluté aux différents temps

q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

B : fonction mathématique de F.

Si l'évolution de Bt en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle

Pour calculer le coefficient de diffusion effective D_i (cm^2/s), nous utilisons l'equation Suivant :

$$B = \frac{4.\pi^2 D_i}{d_p^2} \qquad \textbf{(II.15)}$$

Avec :B est la pente de la droite tracée [62].

II.7.4.Modèle de la diffusion intra-particule

Afin de faire une étude plus détaillée de la masse transfert pendant le processus d'adsorption, nous avons s'est efforcé d'étudier la diffusion intra particulaire en utilisant deux modèles

•Le modèle de Weber et Morris interne :

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris .Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int}\, t^{1/2} \qquad \text{(II.16)}$$

Où:

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g $min^{1/2}$)

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante:

$$t_{1/2} = 0.03\, r_0^2/D \qquad \text{(II.17)}$$

Où:

$t^{1/2}$: temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde.

r_0 : diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

D : coefficient de diffusion intra particule ($cm^2\ s^{-1}$) [63].

•Le modèle d'Urano et Tachikawa

L'équation de diffusion de masse inter particulaire Urano-Tachikawa (Urano et Tachikawa, 1991) a été utilisée pour décrire les données cinétiques de l'adsorption de teinture sur HAPILC. Dans ce modèle, le taux d'adsorption est considéré comme indépendant de la vitesse de décapage et de la diffusion externe négligeable par rapport au faible taux global de sorption. L'équation Urano-Tachikawa a la forme suivante

$$f\left(\frac{dt}{dq}\right) = -log[1-(qt/qe)^2] = 4\pi^2 D_i t/2.303d^2 \qquad \text{(II.18)}$$

D_i : le coefficient de diffusion intra particulaire ($m^2.s^{-1}$) [64].

II.8/Rôle des paramètres physico-chimiques

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [65].

II.8.1/Le pH

Le PH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption .Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux PH les plus faibles .cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [66].

II.8.2/La température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées

(phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [67].

II.8.3/Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [65].

II.8.4/Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autre corps polaire.

Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat [68].

II.8.5/Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques (hydrocarbures, colorants synthétiques, phénols,...etc.) est importante avec les adsorbants hydrophobes (argiles, charbon actif,…etc.) [69].

II.9/choix d'adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2 g^{-1}, atteignant même quelques milliers de m^2 g^{-1}. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [70].

II.9.1/Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés

Les charbons actifs sont composés de micro cristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores aux mésopores et aux macropores [45].

II.9.2/Gels de silice

Les gels de silice (SiO_2, nH_2O) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé

La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension uniforme. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel [45].

II.9.3/Les argiles

Les argiles désignent un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2 μm) Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants [71].

II.9.4/Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m^2/g [72].

II.10/Argiles

II.10.1/Définition

L'étymologie de mot « ARGILE » dérive selon les Grec du mot ARGOS qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieure à 2 μm susceptibles de donner une pâte en présence d'eau [73].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout

l'échangéabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [74].

II.10.2/Classification et structure des minéraux argileux

a)Structure de minéraux argileux

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygène et d'hydroxyle, constituent le réseau cristallin fondamental.
Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres, constitue une couche correspondante.

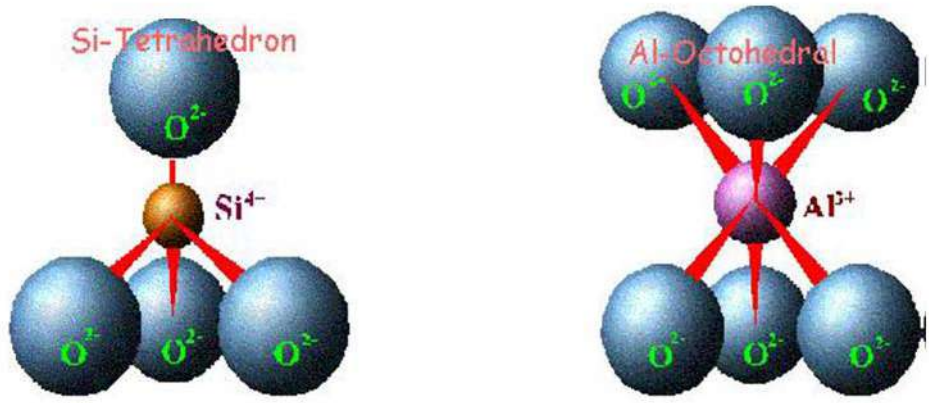


Figure II.6: Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile [78].

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace inter foliaire et être remplacés par d'autres cations [75].

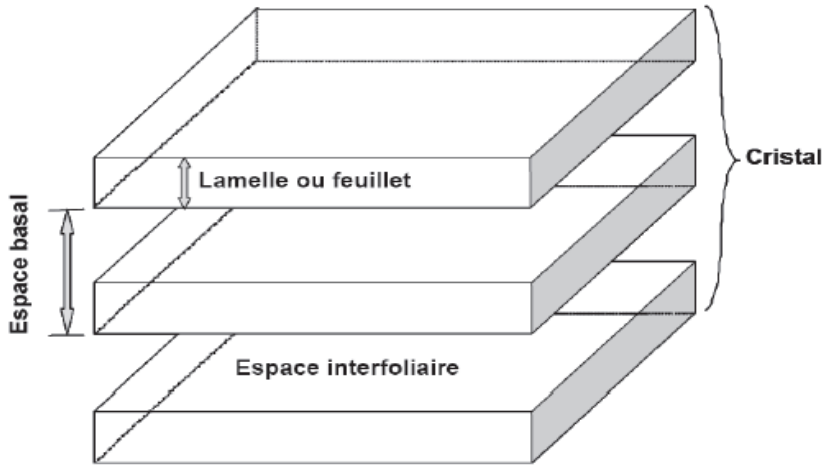


Figure II.7: Structure générale des phyllosilicates.

b) Classification des argiles

Ils existent différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2µm [76].

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets.

□ Groupe minéraux à 7 A°

Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques parmi ces minéraux il y'a la kaolinite.

□ Groupe minéraux à 10 A°

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 A°, cela est du à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique, parmi ces minéraux il y'a les smectites (dont les montmorillonites) et les illites

□ Groupe minéraux à 14 A°

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y'a chlorites [76].

II.10.3/Principaux Types d'argile

Parmi les deux cents types d'argiles, on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique, Essentiellement les argiles monominérales suivantes: la kaolinite, l'illite et la montmorillonite [77].

a) Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution iso morphique, les charges disponibles pour la fixation des cations hydratables ne se trouvent qu'en bordure des feuillets élémentaires.

Le Diamètre de la particule est de l'ordre de 1µm. Le feuillet élémentaire est 1/1 et comporte quelques dizaines de Feuillets.

b) Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1. Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+}. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^{+} anhydres situés entre les feuillets. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire. La particule

primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de 0,3 μm et une épaisseur de10 nm.

c) Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est 2/1, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{3+} en couche octaédrique par des cations Mg^{2+}. Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets.

Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires.

II.10.4/Smectites

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, a conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés [77].

II.10.5/La bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$Si4\ (Al_{(2-x)}Rx)\ (O_{10}, H_2O)\ (Cex, nH_2O)$ ou $Si_4\ (Al_{(2-x)}\ R_x)\ (H_2O)_n$

avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électro-possitifs,...). Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière

de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [78].

II.10.5.1/Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats -Unis).

Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés prés de montmorillonite dans la vienne, en France. Les bentonites découvertes dés 1888 contiennent au moins 75%de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu prés la consistance du kaolin, c'est à dire friable, Les argiles 40 onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune

Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc [48].

II.10.5.2/Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte Blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la (**Figure II.8**). La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald [79].

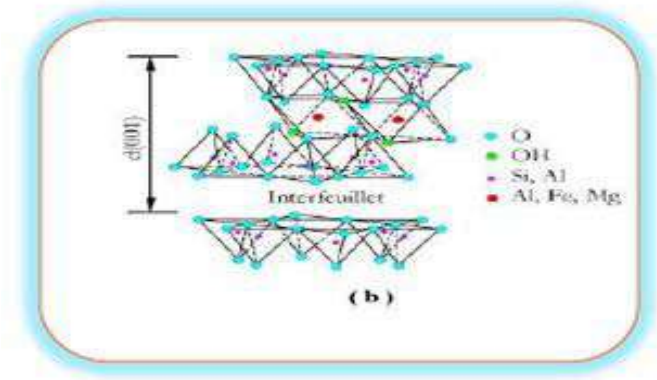


Figure II.8: Structure de la montmorillonite

II.10.5.3/L'utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc…). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences doleur utilisation (activation) [80].

II.10.5.4/Propriétés des argiles

a)L'hydratation et le gonflement

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvatation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement a un degré qui est fonction de la nature de l'argile, la nature des ions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons:

- Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.
- Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
- Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale Sp^3) ; ce qui permet de former des liaisons de coordination [73].

b) La capacité d'échange cationique

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al^{3+}, crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (de compensation), localisés dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement des cations Na^+, K^+, Ca^{2+} et Ba^{2+}.

Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+}par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau

Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle est exprimée en milliéquivalent- gramme par 100 grammes d'argile [73].

c)La surface spécifique

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en m^2/g. On peut distinguer

- Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes.
- Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires, appelées surfaces internes.
- Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

La mesure de la surface spécifique est basée sur la formation d'une monocouche de la substance adsorbée, connaissant les dimensions des molécules et leurs possibilités d'arrangements, en déterminant alors la quantité fixée, on peut évaluer la surface qui leur sert de support. Les corps adsorbables qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants sont : les gaz inertes (N_2), hydrocarbures aliphatiques ou des polyalcools simples comme le glycol ou glycérol.).

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau (II.2) [73].

Tableau II.2. Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux [73].

Argiles	**Surfaces spécifiques totale (m^2/g)**
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15
Eléments non argileux	1-3

II.11/Conclusion

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

Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve la Bentonite.

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1/Introduction

Ce chapitre expose les matériels et les réactifs utilisés de l'ensemble du procédé de l'adsorption étudie, ainsi les méthodes analytiques et les démarches expérimentales au cours de la dépollution de l'eau par l'adsorption, plus tous les résultats expérimentaux de l'étude d'adsorption de l'Eosine sur la bentonite a partir de l'application des différents modèles cinétique tel que le modèle pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et les modèle diffusionnels modèle externe et interne, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption de l'Eosine jaunâtre par la bentonite.

III.2/Matériels et produits

III.2.1/Adsorbant et produits utilisés

- ✓ L'Eosine y (jaunâtre).
- ✓ Bentonite (Montmorillonite).
- ✓ L'eau distillée: pour la préparation de différente solution avec pH=7.

III.2.2/Matériel et appareillage

- ✓ Verrerie de laboratoire.
- ✓ Agitateur magnétique.
- ✓ Une étuve type MEMMERT.
- ✓ Balance de précision.
- ✓ Spectrophotomètre UV-VISIBLE (UV-mini 1240) (SHIMADZU).

III.3/L'adsorbants utilisée

Dans notre travail l'adsorbant utilisée c'est la bentonite poudre qu'est une argile de montmorillonite. Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est forme par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T) [81].

III.4/Caractérisation de la bentonite

Les caractéristiques de la bentonite sont représentées dans le tableau suivant tableau (III.1)

Tableau III.1.caractéristique de la bentonite.

Paramètre	Montmorillonite
d_p (m)	2.10^{-6}
ρ_{app}(g/cm^3)	1,11
$\rho_{réelle}$ (g/cm^3)	4,28
S (m²/m^3)	4050
A (m²/g)	45,695

III.5/Méthodes de calculs

III.5.1/La courbe d'étalonnage

Pour obtenir la courbe d'étalonnage, l'absorbance de différentes solutions de concentrations doit être mesuré à l'aide de l'UV-VISBLE.

III.5.2/Le spectrophotomètre UV-VISIBLE

Le spectrophotomètre est un instrument utilisé pour la mesure quantitative qui consiste à mesuré l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution à partir de la lumière absorbé par la substance chimique en faisant passer un faisceau lumineux à travers l'échantillon.

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : ceux de la source et du système dispersif (souvent conçu comme un monochromateur), qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection. L'ensemble est réuni dans un bâti unique. Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif [82].

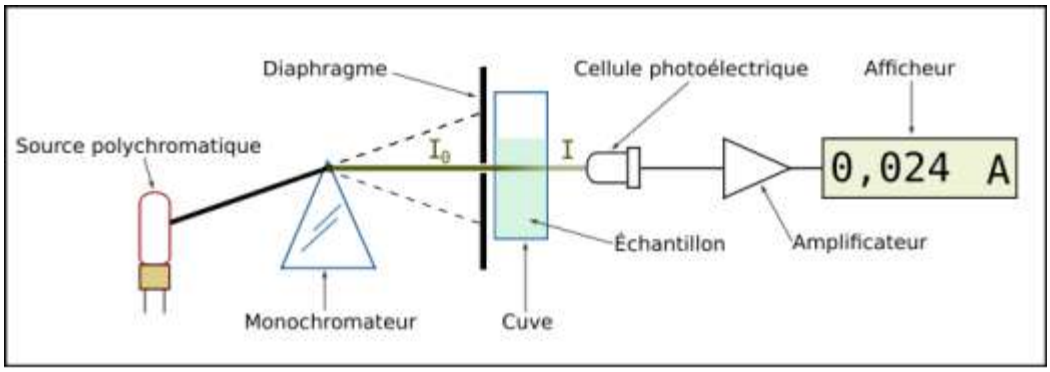


Figure III.1. Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre [83].

- ❖ Une Source de lumière visible.
- ❖ Un monochromateur permettant de générer à partir d'une source, de la lumière visible. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche.
- ❖ Une cuve contenant la solution étudiée, la longueur de la cuve est définie (1 cm du trajet optique en général). La condition principale de la cuve est transparente aux radiations d'étude en plastique ou en quartz.
- ❖ Une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit.
- ❖ Un détecteur ou récepteur physique pour mesurer le flux incident.
- ❖ Un appareil de mesure ou enregistreur qui reçoit, directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur, le courant est délivré par le récepteur.

- **Loi de Beer-Lambert**

Les mesures de l'UV-VISIBLE reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie dans certaines conditions, l'adsorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution aux propriétés des milieux qu'elle traverse.

L'absorbance A d'une solution dépend de plusieurs paramètres

- ➢ De la longueur d'onde λ,
- ➢ De l'épaisseur ℓ de la solution traversée (trajet optique),
- ➢ De la nature de l'espèce chimique,
- ➢ De la concentration C de l'espèce dissoute,
- ➢ Du solvant.

Pour une longueur d'onde λ fixée, l'absorbance A d'une solution est proportionnelle à l'épaisseur ℓ et à la concentration C :

$$\mathbf{Log\ I/I_0 = Ɛ.ℓ.C} \qquad \mathbf{III.1}$$

$$\mathbf{A = Ɛ.ℓ.C} \qquad \mathbf{III.2}$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

A : absorbance (sans unité).

Ɛ : coefficient d'extinction molaire (ou d'absorption moléculaire) dans les conditions de l'expérience ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

ℓ : épaisseur de solution traversée par le faisceau de lumière (cm).

C : concentration molaire de l'espèce chimique colorée ($mol.L^{-1}$).

La loi de Beer-Lambert est valable pour :

- Les solutions dont la concentration est de l'ordre de 10^{-4} $mol.L^{-1}$.
- Les solutions homogènes.
- Des solutions dans lesquelles le soluté ne réagit pas sous l'action de la lumière incidente.

III.5.3/Calcul des quantités adsorbées

On met des quantités connue de bentonite dans un volume de solution et après un temps de contact donné on fait la lecture des échantillons, la quantité des colorant adsorbé (q_e) est donné par la relation suivante :

$$q_e = (c_0 - c_e)/c_B \qquad \textbf{III.3}$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.
C_o : Concentration initiale de colorant (mg/l).
C_e: Concentration en colorant à l'équilibre (mg/l).
C_B: Concentration d'adsorbant par unité de volume de solution (g/l).

- Le taux de décoloration R% est donné par la relation suivant :

$$\boldsymbol{R}\ (\%) = \mathbf{100} * (\boldsymbol{C}_o - \boldsymbol{C}_e) / \boldsymbol{C}_o \qquad \textbf{III.4}$$

III.6/Résultat et interprétation

III.6.1/la Courbe d'étalonnage

Pour déterminer l'absorbance il faut d'abord il faut déterminer la longueur d'onde maximal de l'échantillon, le tableau III.2 suivant représente la longueur d'onde de l'Eosine.

Tableau III.2 : la valeur λ_{max} de l'adsorbat

L'adsorbat	l'Eosine y
λ_{max}(nm)	508

Pour déterminer la courbe d'étalonnage on a le tableau III.3 qui représente les résultats de l'absorbance en fonction de la concentration.

Tableau III.3 : Absorbance en fonction de la concentration de l'Eosine y.

[ ] mg/l	0	20	40	60	80	100
DO	0	0.337	0.627	0.923	1.23	1.547

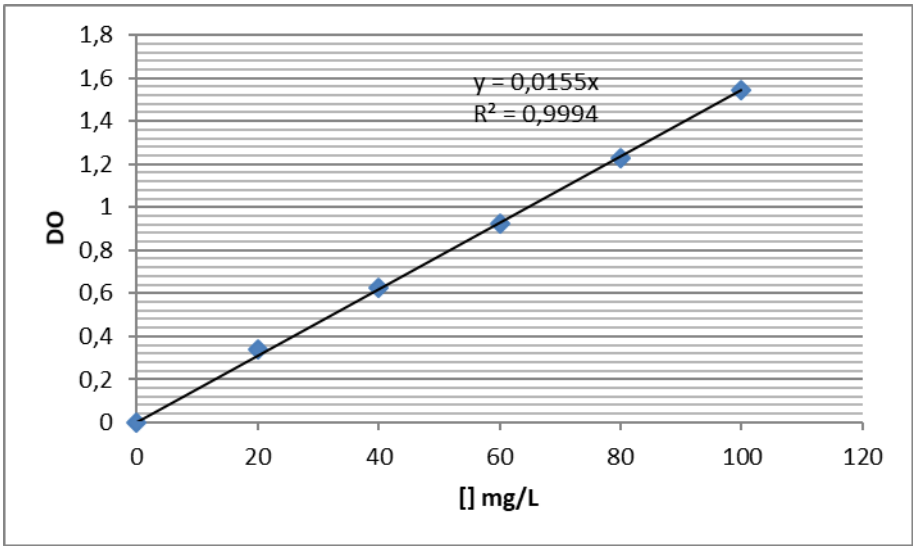


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage obtenue par spectrométrie UV- visible pour le colorant l'Eosine.

La représentation de l'absorbance pour des concentrations initiales en éosine bien déterminer est une droite passe par l'origine, ce qui nous permet de conclure que cette fonction linéaire obéit à la loi de Beer-Lambert.

III.6.2/Etude paramétrique de l'adsorption de l'Eosine Y sur la bentonite.

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [84].

Pour étudier le temps de contact de la cinétique d'adsorption de l'éosine sur la bentonite, les conditions opératoires fixées initialement sont :

C_0=150mg/l

C_b =1g/l.

Après la fixation des conditions, on mettre le mélange (une masse de l'Eosine connu dans l'eau distillé) sous l'agitation, nous avons ajouté une masse d'adsorbant connue sur le mélange et de déclencher le chronomètre, des prélèvements de la solution à des intervalles de temps bien définit nous permet de suivre la cinétique d'adsorption de l'éosine sur la bentonite.

Les résultats de cette cinétiques sont présentés sur la figure III.3 représente.

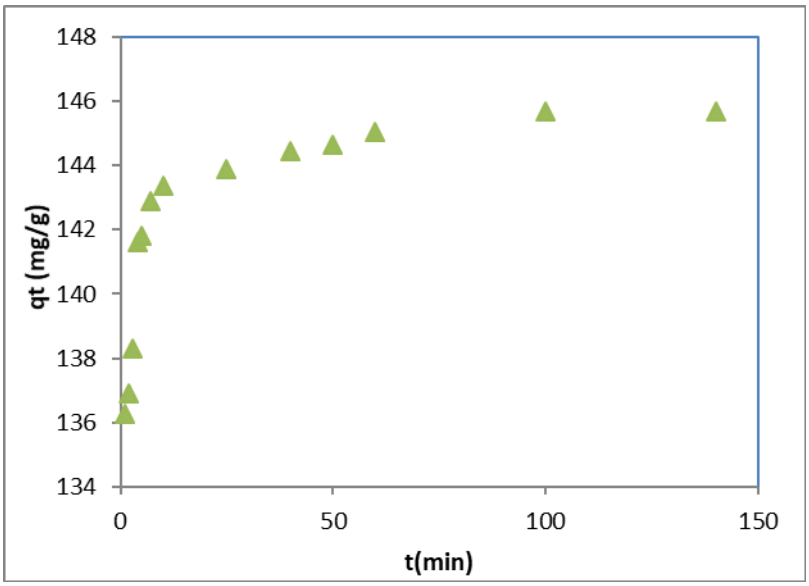


Figure III.3 : cinétique d'adsorption de l'Eosine sur la bentonite.

D'après le graphe, nous observons que la quantité adsorbés augmente en fonction du temps, La figure (III.3) montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre finalement l'équilibre, L'essai d'adsorption du colorant de l'Eosine jaunâtre sur la bentonite a été mené pendant 100 min qu' est le temps d'équilibre.

La courbe cinétique d'adsorption est répartie en trois parties :

- ✓ La première partie entre 0 min et 7 min durant cet intervalle, une augmentation très rapide de la quantité adsorbé en fonction du temps. La fixation rapide s'explique par la

grande affinité de la bentonite à la rétention de l'Eosine, par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de l'adsorbant et par le nombre important de sites libres

- ✓ La deuxième partie entre 7 min et 60 min durant cet intervalle, cette étape est beaucoup plus lente et n'évolue presque plus aux cours du temps. Nous pouvons dire que tous les sites sont occupés.
- ✓ La troisième partie pour t>60 min l'état d'équilibre est atteinte.

III.6.3/Modèle globale d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, qui sont représentées par des modèles mathématiques, tel que le modèle de diffusion de film, le modèle de diffusion dans les particules et le modèle de réaction chimique. La représentation des modèles choisi (voir chapitre II) se représenté sur les figure (III.4, III.5, III.6).

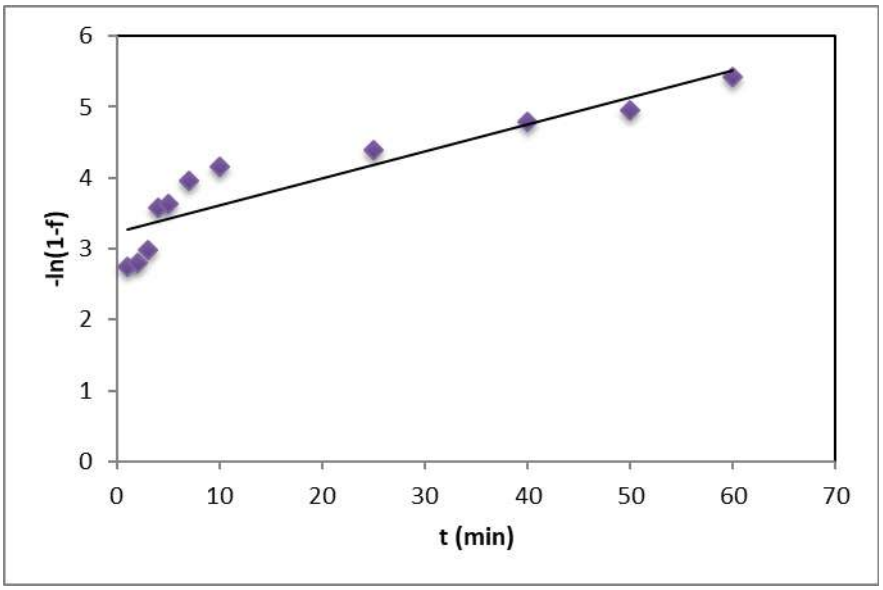


Figure III.4 : modèle de diffusion de l'éosine dans le film de la bentonite.

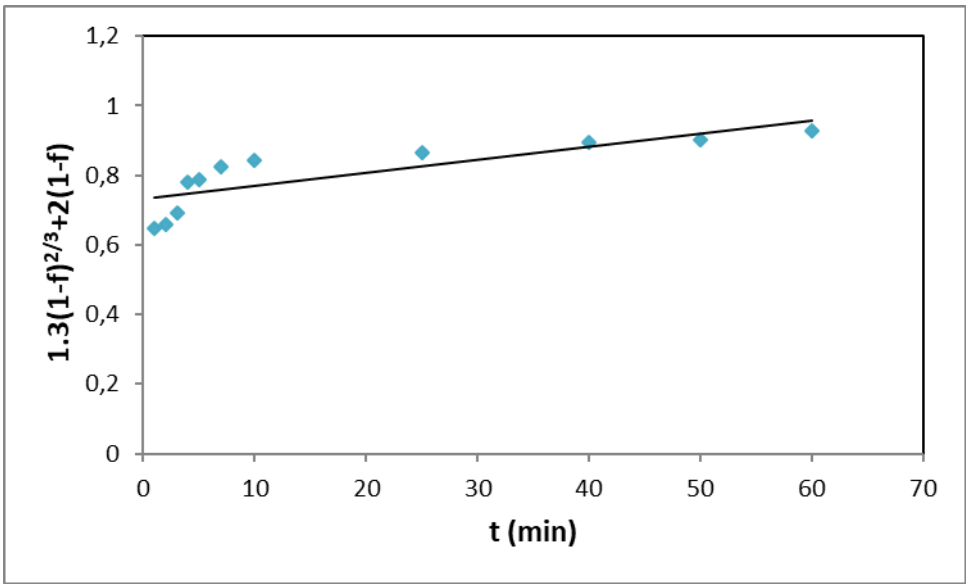


Figure III.5 : modèle de diffusion dans les particules.

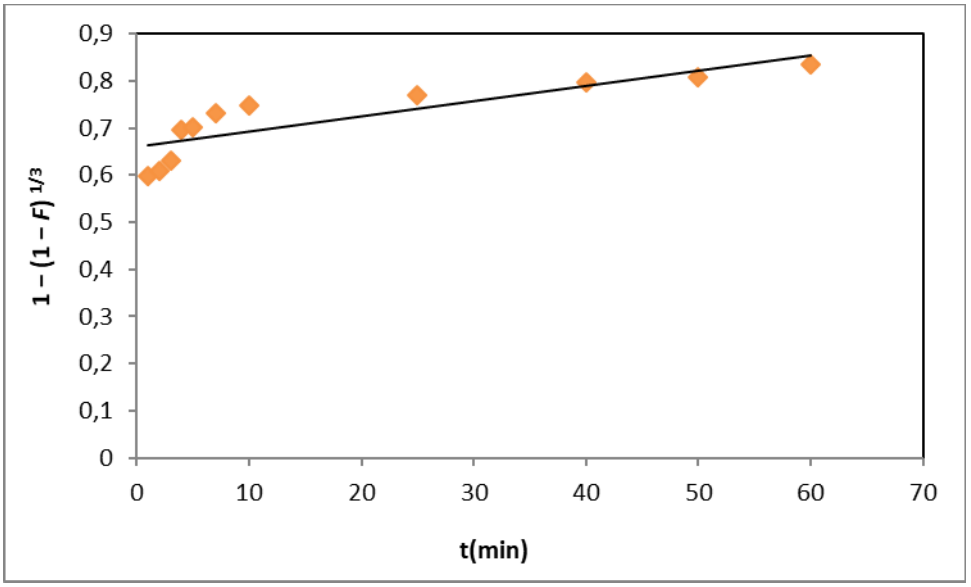


Figure III.6 : modèle de réaction chimique.

Les figures (III.4, III.5, III.6) représentent les courbes de l'évolution de chaque modèle en fonction du temps. Nous remarquons que les trois courbes ont des pentes positives avec des valeurs variables. Ce qui signifie que le processus globale d'adsorption est décrit l'un des modèles étudiés. Les paramètres des modèles regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4:valeurs des modèles de diffusion de film, des particules, de réaction chimique.

	Le modèle de diffusion dans le film		Le modèle de diffusion des particules		Le modèle de réaction chimique	
	k_f (min^{-1})	R^2	K_p (min^{-1})	R^2	k_c (min^{-1})	R^2
Eosine Y	0.023	0.709	0.129	0.846	0.0028	0.875

Les résultats obtenus montrent que la diffusion dans le film est négligeable devant la diffusion interne et la réaction chimique. L'agitation de la solution par une vitesse considérée suffisante réduit la couche et la diffusion dans le film devient négligeable. De plus les valeurs des coefficients de corrélation R^2 confirment ces résultats.

Vient conforter l'hypothèse que la diffusion dans le film peut être négligée devant la diffusion interne. Lors de cette étude, nous avons deux approches du phénomène :

- La cinétique de réaction contrôle la vitesse globale du processus.

- La diffusion contrôle la vitesse globale du processus.

Dans un souci de faire une étude un peu plus fine concernant la diffusion, nous nous sommes attelés à faire une étude comparatives entre des modèles de diffusions interne et externe, ainsi qu'une détermination d'ordre de la réaction complète cette étude.

III.6.4/Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux, plusieurs modèles comme le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et le modèle cinétique de deuxième ordre sont appliqués dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.

Les constantes de vitesse d'adsorption de l'Eosine sur la bentonite pour le pseudo premier ordre et seconde ordre sont déterminées graphiquement à partir des équations cinétiques.

Les figures (III.7) et (III.8) mettent en évidence les résultats de l'application des deux modèles cinétiques.et les paramètres des deux modèles.

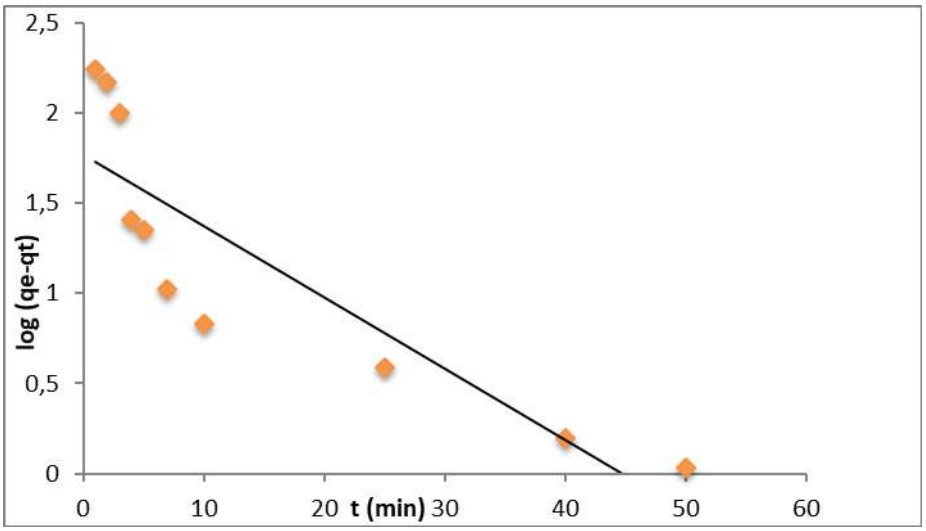


Figure III.7 : Application du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'Eosine sur la bentonite.

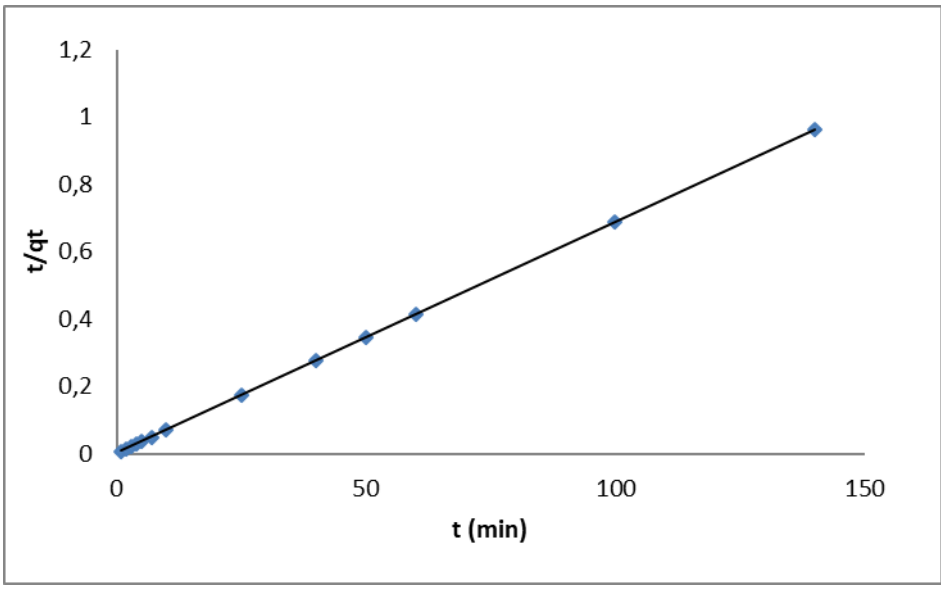


Figure III.8 : Application du modèle du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'Eosine sur la bentonite.

D'après les figures (III.7 ; III.8) la lecture de ces courbes nous permet de tirer les constations suivantes, il est clair que l'équation de Lagergren du pseudo-premier ordre n'est pas applicable pour l'adsorption de l'Eosine sur l'argile. Par contre la courbe du pseudo-second ordre montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre.

Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Paramètres des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre de l'éosine sur la bentonite.

	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre	
	K_1 (mg/g.min^{-1})	R^2	K_2 (min^{-1})	R^2
Eosine Y	0.0166	0.835	0.0069	1

Dans ce tableau, il ressort que l'ordre de la réaction du pseudo-second ordre s'applique bien dans le cas de systèmes adsorbant/adsorbat étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2.les vitesses d'adsorption restent comparables pour le colorant étudié.

III.6.5/Détermination des coefficients de diffusion d'adsorption de l'adsorbat sur l'argile.

III.6.5.1/Modèles diffusionnels

Par analogie au phénomène d'adsorption liquide-solide, l'étude des cinétiques d'adsorption d'adsorbats sur des matériaux adsorbants permet de mettre en évidence l'intervention des mécanismes diffusionnels. En considérant une agitation suffisante et l'étape d'adsorption proprement dite comme quasi instantanée, les phases de diffusions externe et intra particulaire constituent donc les étapes qui contrôlent cinétiquement l'adsorption [80].

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le colorant dans notre cas) sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces inter particulaires (diffusion externe). La troisièmes concerne la diffusion intra particulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs du colorant. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption [85].

a/Modélisation de transfert de matière externe

Deux modèles mathématiques sont étudiés, le premier modèle proposé par Weber et Morris (1992), Mc Kay et Poots (1980), McKay et al (1986). Ce modèle suppose que la concentration du colorant à la surface (C_s) est négligeable à t=0, et par conséquent la diffusion intra particulaire est négligeable, et le deuxième modèle adopté pour le transfert de masse externe est le modèle de Boyd.

- **Modèle de Weber et Morris externe**

L'expression linéaires de ce modèle est donnée par l'équation (III.8) Le coefficient de vitesse de diffusion β peut être obtenu par détermination de la pente à l'origine de la courbe Ct/Co en fonction du temps.

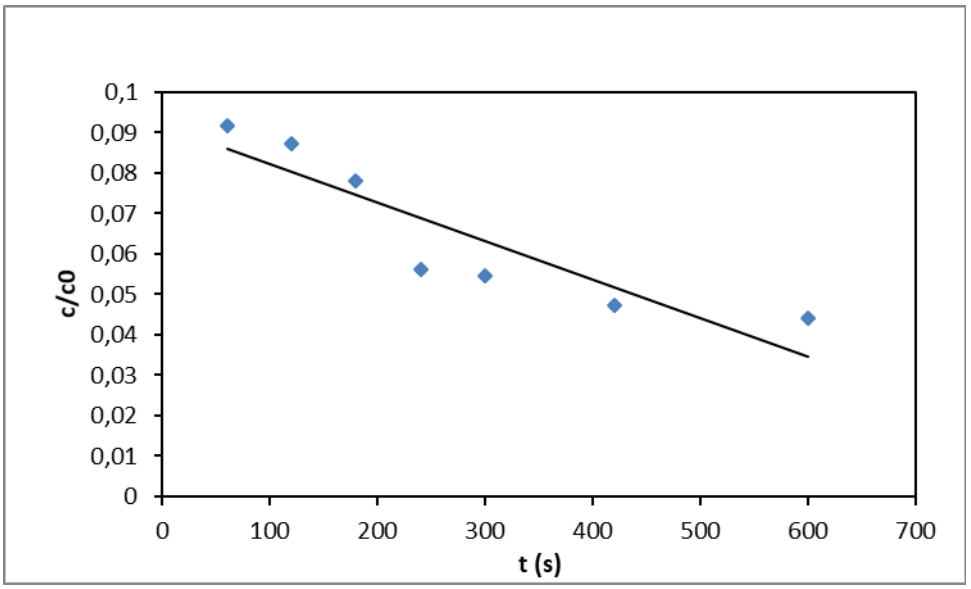


Figure III.9 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption de l'Eosine y sur l'argile.

Le tracé des courbes C/C_0 en fonction du temps nous a permis d'accéder aux valeurs des coefficients de transfert de masse externes β. Ce dernier étant mis en valeur par l'équation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = -\beta_L . S . t \qquad \text{III.5}$$

Les résultats des paramètres trouvés sont regroupés dans le tableau III.6.

- **Modèle de Boyd**

Ce modèle permet de tracer Bt en fonction de temps, où Bt est une fonction mathématique de la valeur (q /qe). Les résultats trouvés sont schématisés sur la Figure (III.10).

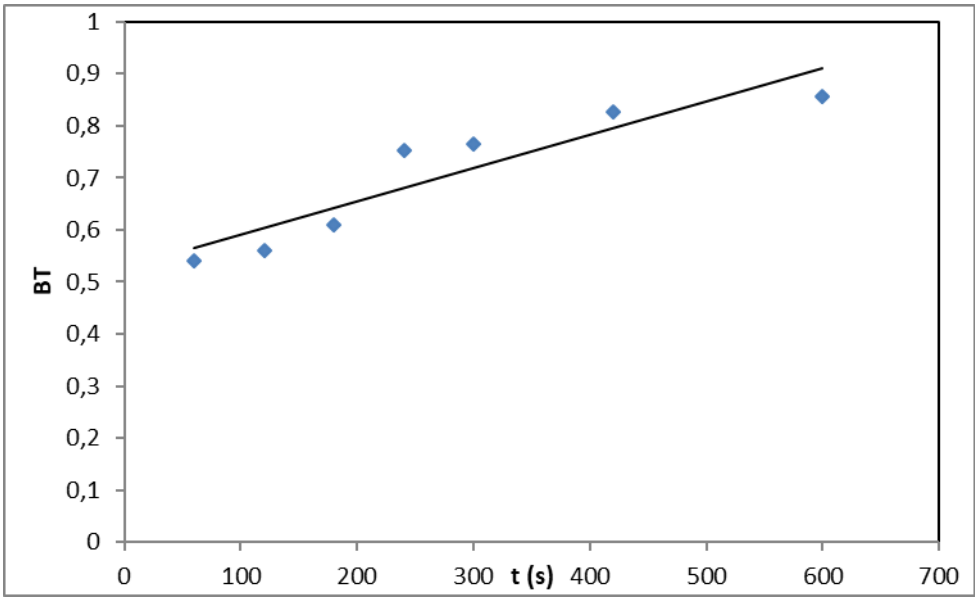


Figure III.10 : Modèle de BOYD : Courbe de Bt en fonction du temps.

La figure (III.10) montre que la pente pour les premières minutes est linéaire. La pente de la partie linéaire de la courbe (Bt = f (t)) a été utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion effectif D_i (cm^2 / s), où B est la pente calculé à partir de la figure(III.10) et d_p représente le diamètre des particules de la montmorillonite. Les valeurs de diffusion effective D_i sont calculées à partir de l'équation (III.15) voir chapitre II. Les paramètres des deux modèles sont donnés dans le tableau (III.6).

A partir de cette figure, nous remarquons que les résultats expérimentaux de la cinétique de sorption ne représentent pas des droites qui passent par l'origine donc, nous pouvons confirmer que le transfert de masse externe est l'étape limitante du processus de sorption du l'Eosine par la bentonite.

Les résultats de la diffusion externe obtenus sont représentés dans le tableau (III.6).

Tableau III.6 : Valeurs des coefficients de diffusion externe obtenu par les deux modèles.

	Le modèle de Weber et Morris		Le modèle de Boyd	
	β (cm/s)	R^2	D_i (cm^2/s)	R^2
Eosine Y	$2.22*10^{-6}$	0.808	$6.08*10^{-13}$	0.620

b/Modélisation de transfert de matière intra particulaire

L'application de l'équation **(II.16),** aux données expérimentales permet de tracer qt en fonction de $t^{0.5}$ qui représente le modèle de diffusion intra particulaire (Weber et Morris)**.**Les résultats obtenus représentes sur la figure (III.11).

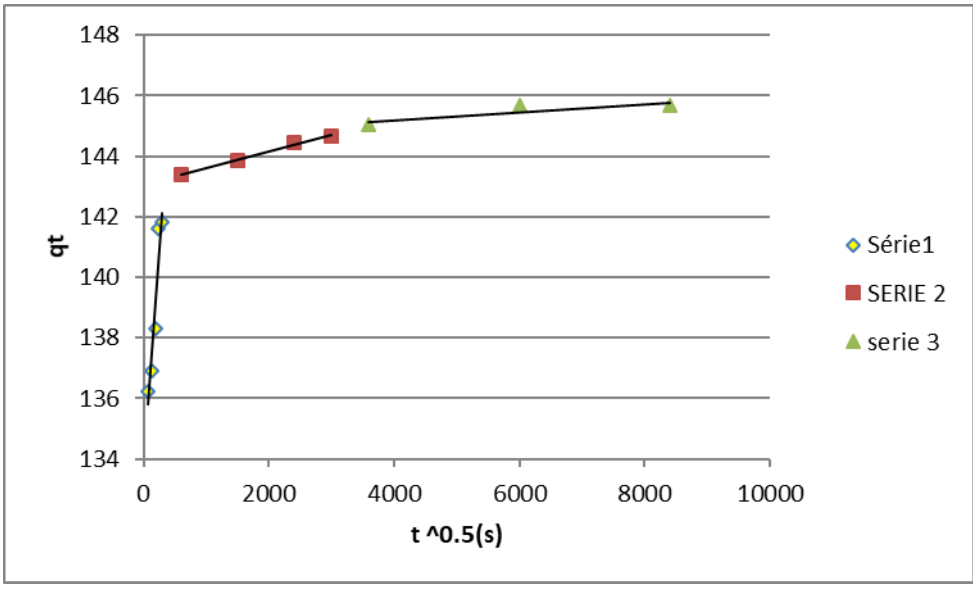


Figure III.11 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'Eosine sur la bentonite selon le modèle de Morris et Weber.

***Coefficient de diffusion D_W :**

Le calcul du coefficient de diffusion des pores D_w à la température ambiante, sert à nous informer, si le processus est gouverné par la diffusion des pores, il peut être déterminé de la formule suivante :

$$K_W = \left(\frac{12 q_e}{d_p}\right)\left(\frac{D_w}{\pi}\right)^{0.5} \qquad \text{III.6}$$

D_w : Coefficient de diffusion intra particulaire (cm^2/s).

d_p : diamètre de la particule dans le solide (cm) [6].

- **Modèle d'Urano et Tachikawa**

Un autre type de modèle de diffusion intra particulaire a été proposé par Urano et Tachikaoua (1991).

La cinétique d'adsorption est modélisé selon l'équation voir chapitre(II) équation (II.18).

Le coefficient de diffusion intra particulaire D_u est déterminé pour la courbe ci dessous

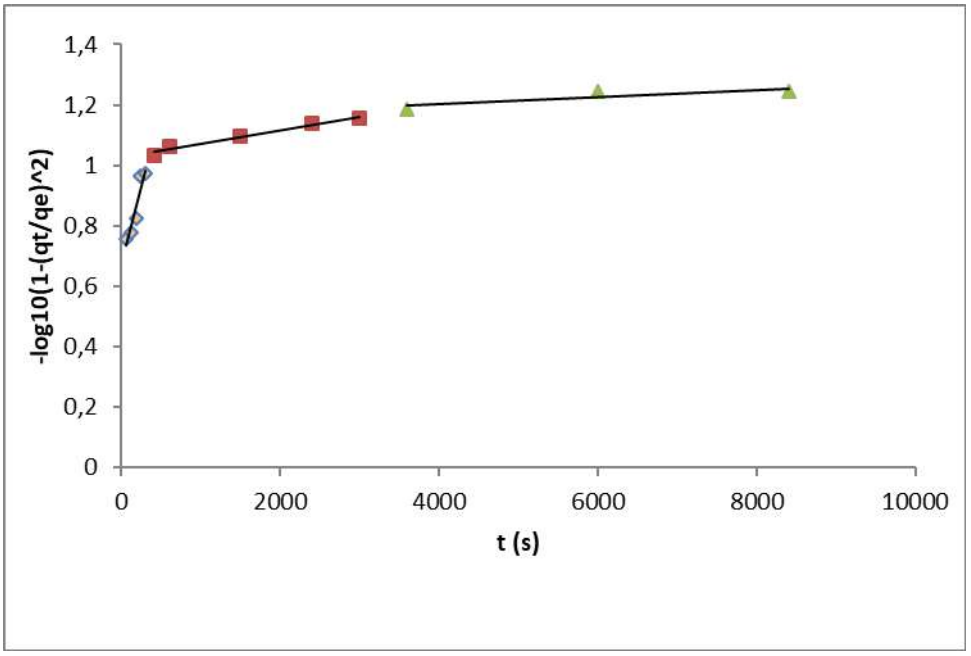


Figure III.12 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'Eosine sur la bentonite selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

La représentation graphique des deux modèles permet de les devisés en trois parties linéaire, la détermination des pentes de ces figure permet de calculer les coefficients de diffusion pour chaque étape. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau (III. 7).

Tableau III.7: Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon les modèles de Weber et Morris, d'Urano et Tachikawa.

	Le modèle de Weber et Morris interne		Le modèle d'Urano et Tachikaoua	
	D_w (cm²/s)	R²	D_U (cm^2/s)	R²
Eosine Y (PARTIE 1)	$0.0286*10^{-14}$	0.923	$2.3327*10^{-12}$	0.907
Eosine Y (PARTIE 2)	$0.0205*10^{-15}$	0.989	$9.3308*10^{-14}$	0.967
Eosine Y (PARTIE 3)	$0.0411*10^{-15}$	0.75	$2.3327*10^{-14}$	0.75

D'après les Figures, nous constatons l'existence de trois différentes parties. Pour chaque partie nous avons calculé les paramètres des modèles (voir tableau), les parties de la diffusion signifient la diffusion dans les macrospores, méso pores, et les micropores successivement, les valeurs des coefficients de diffusions permet de conclure que l'étape de diffusion dans les mésopores est l'étape limitante pour les deux modèles, ainsi que les valeurs des coefficients de diffusions confirment cette suggestion.

III.7/Comparaison entre différents modèles cinétiques étudié

À partir des résultats obtenus après l'application des différentes modèles cinétique et selon les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), nous pouvons l'organiser comme suit :

Le modèle de diffusion global < modèle de diffusion externe de Boyd < modèle de diffusion externe de Weber et Morris < modèle interne de Urano et Tachikawa < modèle de diffusion interne de Weber et Morris. Donc on peut dire que l'étape de la diffusion intra particulaire et l'étape limitante. Ce résultat suggère le transfert de l'adsorbat (l'Eosine y) au travers de la couche limite en solution vers les mesopores constituants la morphologie de la bentonite utilisée.

CONCLUSION GENERAL

Conclusion générale

Au cours de la contamination de l'eau par différent produits qui provoque sa pollution et devient inutilisable, Nous avons fait une étude qui permet de faire la dépollution des eaux chargés des colorants tel que l'Eosine.

Dans notre travail nous avons choisi l'adsorption comme un procédé d'élimination pour son efficacité. d'autre part nous avons pris la bentonite de Maghnia (west Algérie) comme un adsorbant pour la dépollution de l'eau chargé de l'Eosine.

L'essai d'adsorption de l'Eosine a été réalisé en mode batch. Les résultats obtenus lors de l'étude d'adsorption de l'Eosine sur l'agrile ont montré l'efficacité de l'argile Algérienne dans la purification des eaux contaminés par les polluants pharmaceutique.

L'étude de la modélisation des cinétiques de sorption de l'Eosine par la bentonite permet de tirer plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir la cinétique de sorption :

- La cinétique d'adsorption confirme que la quantité adsorbée augmente en fonction du temps après le contacte pour atteint un temps d'équilibres de (100 min) avec un taux de décoloration de 97%.

- L'étude de la diffusion globale montre que la cinétique de réaction contrôle la vitesse globale du processus et la diffusion contrôle la vitesse globale du processus.

- La comparaison des capacités de sorption obtenues par les transformées linéaires des modèles de Lagergren (pseudo premier ordre) et de Ho, Mc Kay(pseudo deuxième ordre) montre que le modèle de Mc, Kay donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. Ainsi, la cinétique de sorption de l'Eosine par la montmorillonite est de pseudo second ordre.

- L'étude des mécanismes diffusionnels par l'intermédiaire de l'exploitation des données expérimentales de la cinétique par les deux modèles de diffusion externe (Weber et Morris, Boyd) et intraparticulaire (Weber et Morris, Urano et Tachikawa) a mis en évidence la prépondérance de la diffusion intraparticulaire. Cette étude a permis de caractériser que l'étape de diffusion dans les mésopores est l'étape limitante de la cinétique de sorption de l'Eosine par la bentonite.

Référence bibliographique

Référence Bibliographique

[1] GERARD G.C, l'eau, tome 1 : Milieu naturel et maitrise et tome 2 : Usages et polluants

Versailles, Institut National de la recherche Agronomique (Coll . « Un point sur … »)(1999).

[2] NABIEV M., KADDOUR O., NABIEVA A., KHETTAB, N. & GATER S. Purification des eaux usées de l'industrie textile polluée par des colorants organiques synthétiques à l'aide des déchets industriels et des mélanges matériaux locaux. Alger. J. Environ. Sci. Technol. 1, 5863 (2015).

[3] BOULAICHE, WASSILA.SLATNIA AMAR. Biosorption des ions de métaux lourds par une biomasse fongique pour le traitement des eaux industrielles. 1066–1073 (2016).

[4] **KIFUANI K. M. et al**. Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution

aqueuse,sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin. Int. J.

Biol. Chem. Sci. **12**, 558 (2018).

[5] SADKI, H. & SAIDI K. Z, M. Adsorption d ' un colorant cationique d ' un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution). Mater. Environ. Sci. **5**, 2060–2065 (2014).

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

[7]ABDALLAH M *et al*. étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base del'eucalyptus selon la taille des particules. J. Mater. Environ. Sci. **7**, 4036–4048 (2016).

[8] FRID C. L. J. & CASWELL, B. A. Marine pollution. Mar. Pollut. 1–272 (2017) doi:10.1093/oso/9780198726289.001.0001.

[9] BENALLAL R, DEBOUB F, étude expérimental de traitement des eaux usées riches en métaux lourds (Fe^{+2}, Cu^{+2}) par adsorption solide-liquide en mode batch, mémoire de master en génie des procédés, université de Médéa, 2014.

[10] BOUZAINI M, L'eau de la pénurie maladie. Ed. I BN-KHALDOUN, Oran, p59-64(2000).

[11] MEDKHAL ABDELLAH, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. Mémoire de master academique en génie chimique, université de L'oued (2016).

[12]EUGEN, H. procédée électriques de mesure et de traitement des polluants, rus Lavoisier, (2002).

[13] LABED, M.L, CHEKIMA, S, Dépollution par charbon actif d ' une eau contaminée par bleu de méthylène.thèse de master academique en Raffinage et Pétrochimie.Université de

L'oued (2017).

[14] TRABELSI R, ZAIRI M, SMIDI H, BEN DHIA H, salinisation des nappes costières, cas de la nappe nord du sahel de Sfax, Tunisie, comptes rendus Géosciences, Vol.337, (5), 515-524. (2005).

[15] BERNADOU, M. La pollution des eaux. *Bord. Med.***5**, 875–880 (1972).

[16] GUNAR, F.NODBERG.BRUCE, A. NODBERF F, W.FRIBERG L. handbook on the toxicologie of métal.3eme édition. Academic Press, 1042 p ISBN/ 978-0123694133 ?25JUIN (2007).

[17] MACKAY G, OTTERBURN MS., SWEENEY AG. Water Res, 14(1), 15-20, (1980).

[18] SALLY ZGHEIB, flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Thèse de doctarat en sciences et technique de l'environnement, école National des ponts et chaussees (2014).

[19] GUERMAZI WASSIM, cours de pollution et nuisances, faculté de sciences, Université de Gabes, 6, (2017).

[20] SEBASTIEN RENOU. Analyse de cycle de vie appliquée aux systèmes de traitement des eaux usées, thèse de doctorat en génie des procédés et des produits, Institut National polytechnique de Lorraine (2018).

[21]Association Santé Environnement France. Pollution de l ' eau : Origines et impacts. 7p (2010).

[22] BENYAHYA, M., BOHATIER, J., LAVERAN, H., SENAUD, J. & ETTAYEBI, M. Les virus des eaux usées et leur élimination au cours des traitements des effluents pollués. Annee Biol.**37**, 95–105 (1998).

[23] BELGHAIT, F, valorisation et caractérisation de biomatériaux : le laurier et le pin sylvestre en vue de l'application à l'élimination d'effluents organique. Mémoire de master en génie des procédés, Université de Médéa (2018).

[24] KAHL, G. Petite. The Dictionary of Genomics,Transcriptomics and Proteomics (2015). doi:10.1002/9783527678679.dg09358.

[25] HASSEN TRABELSI. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par Ozonation et photocatalyse.thèse de doctorat en chime. Université de Monastir (2014) doi:10.13140/2.1.4397.8240.

[26] DJELLOUL CHAWKI. Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat en sciences en chimie industrielles, Université de Biskra (2014).

[27]LEMLIKCHI WAHIBA. Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation. Thèse de doctorat en chimie, Université Tizi Ouzou (2012).

[28] KHELLAF HASSEN, élimination de colorant rouge Congo des eaux par charbon actif issu de noyaux de dattes mémoire de master en génie des procédés, Université de Khenchla (2018).

[29]CHEVALLIER, J. La peau teinte… Histoire de l'utilisation des colorants en dermatologie. **9**, 177–182 (2016).

[30] MADOUI KARIMA. Etude des propriétés optiques du colorant utilisé dans la

conception des cellules Photovoltaïques Nanocristalline. Thèse de magister optique

appliquée, Université de Sétif (2007).

[31]MANSOUR, H. BEN, BOUGHZALA, O., BARILLIER, D. & MOSRATI, C. R. Journal of Water Science Les colorants textiles sources de contamination de l ' eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination : screening of the toxicity and treatment methods Les coloran. (2019).

[32] NUR ATHIRAH BINTI HASSAN. Color stability of Natural colorant in turmeric. Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering Universiti Malaysia pahang (2010).

[33] FLANDRIN-BLETTY M. Technologie et chimie des textiles. Édition Cépadues, (1976).

[34] HAMMAMI, S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d ' oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels A study on textile dye degradation by advanced oxidation processes . Application to the depollution of industrial ef. Thèse de doctorat, Université Tunis El Manar, Tunusie (2008).

[35] GOUARIR BORHANE. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux.thèse de Magister , Université de Costantine1 (2014).

[36] REFFES ABDELBAKI.Étude De L'Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylene) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. Thèse de doctorat en génie de l'environnement, Université de Costantine (2010).

[37] CREPY M.N. Dermatoses professionnelle aux colorants, DMT, fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre (2004).

[38] https://fr.wikipedia.org/wiki/Éosine le 17 juillet 2019 à 4 :44.

[39] R._W._SABNIS-Handbook_of_acid-base_indicators-CRC(2007).

[40] NASSIMA LAID. Etude comparative de la photodégradation d ' un colorant cationique et d'un colorant anionique en phase homogène et hétérogène : modélisation des cinétiques à l ' aide des plans d ' expériences. Thèse de doctorat en sciences, Université de Costantine (2017).

[41]https://fr.made-in-china.com/co_kemiworks/product_Acid-Red-87-Eosin-Y-Eosin-Yellowish-17372-87-1_eoirorhhg.html consulter le 12 juillet 2011.

[42] BYERLY, T. C. Handbook of biological data. Science vol. 118 (1953).

[43] BOUMCHITA, S. ET AL. Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire: Epluchure de pomme de terre. J. Mater. Environ. Sci.**7**, 73–84 (2016).

[44] 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).

[45]TOUFIK, CHOUCHANE. « synthese,caracterisation et application de matériaux catalytiques », thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba,(2009) .

[46] WUITHIER P, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, (1972).

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

[48] BOULKRAH H « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, (2008).

[49] KOLLER E, « Aide - mémoire Génie chimique »2eme Edition DUNOD, Paris, (2001).

[50] LARAKEB, M. « Elimination du zinc par adsorption et par couagulation-floculation » », thèse de doctorat, Université Mohamed khider_ Biskra, (2015).

[51] FERHAN ÇEÇENAND ÖZGÜR, « Activated Carbon for Water and Waste water Treatment » (2012).

[52] CHOUFFA N « Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux »Mémoire de Magister. Université Mohamed-Chérif Messaidia - Souk Ahrass, (2013).

[53] KHELIFI. OMAR, « Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration », thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).

[54]WEBER, W.J. VANVLIET, B.M. In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1., 55, 80-115, (1998).

[55] DESJARDINS, R. Le traitement des eaux. 2éme Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, (1990).

[56] GILES C H, SMITH, D. Colloid Interf, Sci, Vol 47, p755-765, (1974).

[57] NAIT MERZOUG N, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de Polluants organiques »mémoire de magisterUniversité Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras,(2014)

[58]Y.S.HO, J, C, NG, G, MACKAY «Kinetics of pollutants sorption by biosobents: review. Separation purify», methods 29:189-232 , (2000).

[59] KARIM, A. B. MOUNIR, B. HACHKAR, M. BAKASSE, M. & YAACOUBI, A. Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 23 (4), 375–388, (2010).

[60] ALBISHRI, H.M., MARWANI,H. M., BATTERJEEM.G. , &SOLIMANE.M « Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples ». Arabian Journal of Chemistry, (2013).

[61] YOUS R, CHERIFI H, KHALLADI R « Comparative Mass Transfer Study of Basic and Acid Magenta Adsorption onto Natural Clay » Indones. J. Chem., 19 (4), 1031 – 1042, (2019).

[62]GUECHI EL-AL KHAMSSA « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût »thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2013).

[63] WEBER, W.J,, MORRIS, J.C,Kinetics of adsorption of carbon from solutions, J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng, 89, 31-63,(1963).

[64] VIJAY P .SINGH, RAM NARAYAN YADAVA « Ground Water Pollution » Bhopal,INDIA. (2003).

[65] BOUGDAH NABIL, « Etude de l'adsorption des micropolluant organique sur la bentonite », mémoire de magister en chimie de l'environnement, université 20Aout55, Skikda (2007).

[66] EMNA ERRAIS. « réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques », thèse de doctorat, université de Strasbourg (2011).

[67] KHAN S.U. Fundamentals aspects of pollution control and environnemental science 5, Elsevier, New York, (1980).

[68] **LACHENANI.F, YKRELEF.H** « Adsorption des colorants sur la paille de blé et la bentonite : étude et modélisation »mémoire de master, Université Dr Yahia Fares. Médea. (2015).

[79] MOUMELIK.M « Etude de l'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Béchar » mémoire de magister université de Mohamed Boudiaf Oran, (2016).

[70] IKHLASS MARZOUK TRIFI. « Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. » Autre. Université Paris-Est, Français,(2012).

[71] JOZJA N., BAILLIF P., TOURAY J.S., PONS C.H., MULLER F., BURGEVIN C,Impacts multiéchelle d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Géoscience 335 : 729 -736, (2003).

[72] SEKIRIFA M.L., MAHAMMED M.H. Etude comparative de la capacité adsorbants d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. Science & Technologie 23: 5-59(2005).

[73] CHOUMANE.FZ, « Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses » thèse de doctorat. Université abou Beker Belkaid Tlemcen.

[74] BOURAS.O, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles; synthèse et caractérisation », thèse de doctorat de l'Université de limoges, (2003).

[75] BELBACHIR.I « Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds », thèse de Doctorat, Université Abou Beker Belkaid Tlemcen, (2018).

[76] BOUGDAH.N « Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels », Thèse de Doctorat, Université du 20 Août 1955-Skikda(2016).

[77] MIRAOUI ABDELKADER, « Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques », thèse de doctorat, Université Aboubakr Belkaid –Tlemcen, (2016).

[78]ABDELOUAHAB C., Ait Amar H., « Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires », Revue. Int. Sci de l'Eau, vol 3, 33-40(1987).

[79] AMIROUCHE L, « 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 Mouloud Memmeri de Tizi – Ouzou, (2011).

[80] **BOUAZZA .F,** « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose » Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2019).

[81] BENGUELLA, B. & YACOUTA-NOUR, A. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. Comptes Rendus Chim. **12**, 762–771 (2009).

[82] ROUESSAC, F. & ROUESSAC, A. Fluorimétrie et chimiluminescence. Anal. Chim. Méthodes Tech. Instrum. Mod. 205–222 (2004).

[83] BENBRAHIM F, BELLIL H. Adsorption d ' un colorant de bleu de méthylène en solution Aqueuse sur un bio adsorbant issu de déchet agricole. Thèse de Master En Génie des procédés,Université de Saida (2019).

[84] BENAMRAOUI, F. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse de Magister en génie des procédée, Université de Setif (2014).

[85] BELAID, K. D. & KACHA, S. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de boisStudy of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust. Rev. des Sci. l'eau 24, 131 (2012).