République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Etude et Caractérisation physicochimique d'un biomatériau local. Comportement vis à vis de certains polluants

Proposés et dirigés par :

Dr NEDJHIOUI MOHAMMED
Mme OMARI SOUHILA

Etudié par :

HELLAL SAMIA
BOUAMRA ISMAHANE

Nom & prénom	Département	Qualité
Dr NEDJHIOUI MOHAMMED	Génie des Procédés	Encadreur
Mme CHERIFI HAKIMA	Génie des Procédés	Présidant
Mme OMARI SOUHILA	Génie des Procédés	Examinatrice
Mme SEDIRI Meriem	Génie des Procédés	Examinatrice

Promotion 2020

Dédicace

Je dédie ce travail:

A la source de la tendresse, ma chère maman.

A mon cher père, qui m'a appris la patience est le Secret du succès.

A ma grande mère

A mes très cher frère Mohamed Bachir Rayan, Abd Allah Jawad . Firase

A ma très chères sœur Wahiba,

A mes oncles et mes tantes.

A toutes mes amies Hoda. Nadjat, Zahra, Hannan, Samah, Siham, Hadjira, Safia, Somia, et Nadjat, Besma. Mounira.Nassima .Hicham.Atallah

A ma chère binôme ismahane pour le parcours que nous a fait enssemble ainsi qu'à tout sa famille.

***A toutes mes collègue de la classe 2 Année Génie Chimique. Ainsi qu'à notre Prof NEDJHIOUI MOHAMMED et* Mme OMARI SOUHILA**

A toute la promotion Génie Chimique 2020.

Samia

Dédicaces

Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour

J'ai l'honneur de dédier ce travail
À vous les plus chères de ma vie, mes très chers parents

Prof Lahcen Belarbi

A mes chères sœurs : Aicha , Hadja, Khyra, Akila, Fatiha.nasira

A mes frères :Bilell. Ibrahim. Salah, Ben Ouda et Tofik

Et bien sur mes amies : Nadjat, Houda, Hanane, Samah, Siham, Zahra, Yousra,

Hadjougja, Soumia, Shadjira, Safia , Basma, Hicham.Hicham

,Yassine Walid ., Nassima. Nousaiba. Mounira. Prof Lahcen Belarbi

Sans oublier la promotionn de Génie Chimique surtout ma binome samia

***Ainsi qu'à notre Prof NEDJHIOUI MOHAMMED et* Mme OMARI SOUHILA**

A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.

ISMAHANE

Remerciement

Avant tout, nous remercions ALLAH de nous avoir donné,

le courage, la patience et la

Volonté pour achever ce modeste travail

Nous remercions notre promoteur **Dr NEDJHIOUI MOHAMMED**

Mme OMARI SOUHILA *qui ont été patients avec*

nous et qui nous ont encourager pour achever ce travail.

nous les remercions infiniment pour leur grande patience, leurs encouragements, leur aide et

leurs conseils judicieux, durant la réalisation du présent travail.

Nous remercions également

Nos pères et nos mères qui ont pleinement aidé sur le terrain concernant La collecte des échantillons.

Tous les enseignants du département génie chimique.
Pour leur aide de la recherche bibliographique. Toutes les personnes qui ont contribuées de près ou d loin à la réalisation de ce travail

الملخص :

ظهرت مشكلة معالجة المياه دائما بمرور الوقت جهة حيث تواجه ازعاجا متنوعا بشكل متزايد وحتى التلوث ومن ناحية اخرى تسعى الى استخدام اكثر و اكثر كفاءة وبتكلفة اقل العمليات التقليدية لمعالجة المياه المستعملة مثل العمليات البيولوجية تعطي نتائج غير مرضية و بالتالي فان المشكلة الرئيسية في الحصول على مياه الشرب لا ترجع فقط الى سوء التوزيع في العالم ولكن ايضا الى التلوث المستمر للمياه الطبيعية من قبل الصناعة و الزراعة والتصريفات الحضرية وبالتالي فان العائق الرئيسي لاستخدام هذه الطريقة يأتي من صعوبة تراكم البكتيريا في بعض النفايات السائلة وتثبيطها بمكونات كيميائية معينة وكذألك مدة العلاج التي نذكر منها الامتزاز يهدف هذ ا العمل من جهة الى تطبيق عملية الامتزاز لمعالجة النفايات السائلة ومن ناحية اخرى لفهم الية التخلص من لملوثات الدقيق واظهرت ازالة ملحوظة في غضون ساعتين .وتأثير المعلمات التجريبية المختلفة مثل حجم الجسيمات .وكتلة الممتازات. ووقت التلامس .والتركيز الاولي للمثلين الازرق وتم دراسة درجة الحرارة .واظهرت النتائج التجريبية ان امتصاص صبغة المثلين الزرقاء على المواد الحيوية بلغ بالمئة 80 .اظهرت الدراسة المتساوية ان نموذج لانجمير يصف جيدا عملية امتزاز المثيلين الازرق على المواد الحيوية

الكلمات المفتاحية: الامتزاز. بقايا الملوثات. الماء المستعمل. المواد الحيوية

Résumé :

L'objectif de ce de certains polluants. La problématique du traitement de l'eau s'est toujours posée au fil du temps en faisant face d'une part, à des nuisances, voire des pollutions de plus en plus diverses, et d'autre part à chercher à utiliser des procédés de plus en plus efficaces et à moindre coût. Les procédés traditionnels de traitement de l'eau usée, tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants**.** Le principal problème à l'accès à l'eau potable n'est donc pas dû seulement à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des eaux naturelles par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains. Ainsi la principale contrainte d'utilisation de cette méthode provient de la difficulté d'accumuler des bactéries à certains effluents et leur inhibition par certaines composantes chimiques et aussi, la durée de traitement parmi lesquelles, on cite l'adsorption.

Ce travail vise d'une part à appliquer le procédé d'adsorption pour le traitement des effluents et d'autre part à mieux comprendre les mécanismes d'élimination des micropolluants. Les essais ont été réalisés sur le Bleu de Méthylène qui est un colorant cationique, ils ont montré une élimination remarquable dès les 2(h). L'influence de différents paramètres expérimentaux comme la taille des particules, la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du Bleu de Méthylène et la température a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur biomatériaux a atteint 80% à température ambiante (20±2℃)**.** L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur biomatériaux

Mot clés: Taille, Eaux usées, Adsorption, Rejets colorés, Isothermes

Abstract:

The objective of this t work is the physicochemical characterization of a biomaterial and its behavior with respect to certain pollutants. The issue of water treatment has always arisen over time by facing, on the one hand, increasingly diverse nuisances, even pollution, and on the other hand seeking to use water treatment processes. More and more efficient and at lower cost. Traditional methods of treating wastewater, such as biological processes, give unsatisfactory results. The main problem with access to drinking water is therefore not due only to poor distribution around the world, but also to continued pollution of natural waters by industry, agriculture and urban waste. Thus, the main constraint in using this method stems from the difficulty of accumulating bacteria in certain effluents and their inhibition by certain chemical components and the duration of treatment, among which we mention adsorption. This work aims on the one hand to apply the adsorption process for the treatment of effluents and on the other hand to better understand the mechanisms of micro pollutants elimination. . The tests performed on the Methylene Blue, a cationic dye, showed a remarkable elimination in the

first 2(h). The influences of various experimental parameters such particle size, adsorbent mass, pH, contact time, initial Methylene Blue concentration and temperature were studied. Experimental results have shown that the adsorption of Methylene Blue dye in the biomaterial has reached 80% at a temperature of 20±2°C. The study of the isotherm showed that the Langmuir model can be used to describe the process of adsorption of Methylene Blue on the biomaterieux

. **Keywords***:* Size, Wastewater, , Adsorption, Colored discharges, Isotherms.

Liste des Abréviations

Ce : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg. L^{-1}).

G : représente une molécule d'adsorbat

K : constante d'adsorption

S : représente un site d'adsorbant

pH : Potentiel Hydrogéné.

Qe : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ($mg.g^{-1}$) .

Qm : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbants d'une couche Mono-moléculaire de soluté ($mg.g^{-1}$) .

x : Quantité de soluté adsorbé (mg) .

m : Masse de l'adsorbant (g) .

KL : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse D'adsorption (L.mg-1).

KF : Constante de Freundlich qui donne une indication grossière de la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg1-1/n.L1/n.g-1)

n : Coefficient de Freundlich.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue (°K).

KT : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.g-1) .

BT: Constante liée à la chaleur d'adsorption (J.mol-1).

qe et qt : sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en (mg.g-1) à l'équilibre et à L'instant t.

K1 : constante de vitesse de premier ordre (min-1).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g) .

C0 : Concentration initiale de la solution (mg.L-1) .

Ct : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg.L-1).

K2 : Constante de vitesse de second ordre (g.mg-1.min-1).

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

UV : Ultraviolet

t : Temps (min).

BM : bleu de méthylène

SPC : Sous-produits de chloration

I/I_0 : Transmittance de la solution.

I_0 : Intensité du rayon incident.

I : Intensité du rayon transmis.

ε : Coefficient d'abondance ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

R_2 : Coefficient de corrélation.

R_L : Le facteur de séparation.

Liste des tableaux

N° Tableau	Titre	page
Tableau II.1	Les propriétés physicochimiques du bleu de Méthylène	42
Tableau II.2	les trois type de techniques de dépollution intervenant le plus couramment en en deuxième étape dans les industries textiles	45
Tableau III.1	Différences entre la physisorption et la chimisorption	52
Tableau III.2	les principaux adsorbants employés	52
Tableau IV.1	le résultat de séchage et pourcentage d'humidité	69
Tableau IV.2	les facteurs de corrélation de la courbe d'étalonnage du bleu méthylène	73
Tableau IV.3	Modelé de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le Biomatériaux	81
Tableau IV.4	Modelé de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Biomatériaux	82

Liste des figures

Figure I.1	Les différentes étapes d'une filière d'épuration « idéale ».	25
Figure I.2	Schéma synoptique des principaux procédés et techniques d'épuration des eaux industrielles polluées, d'après Crini et Badot (2007).	26
Figure II.1	Structure chimique de quelques colorants	33
Figure II.2	Structure chimique des colorants azoïques	33
Figure II.3	Structure chimique des colorants triphénylméthanes	34
Figure II.4	Structure chimique des colorants indigoïdes	34
Figure II.5	Structure chimique des colorants xanthenes [20]	35
Figure II.6	Structure chimique des colorants anthraquinoniques [11]	35
Figure II.7	Structure chimique des colorants Les phtalocyanines	36
Figure II.8	Structure chimique des colorants nitrés et nitrosés [18,22]	36
Figure II.9	Structure chimique de l'acide C.I Red 27 [20]	37
Figure II.10	Structure chimique des colorants de cuve [22]	37
Figure II.11	Structure chimique de C.I réactive bleu [23].	38
Figure II.12	Structure chimique de C.I.Direct Blue1 [23].	38
Figure II.13	Structure chimique des colorants mordants	39

Figure II.14	Bleu de Méthylène	40
Figure III.1	Phénomène d'adsorption	50
Figure III.2	photo représente les types d'adsorption	51
Figure III.3	représentation du charbon actif en grain	53
Figure III.4	représentation des cristaux de zéolithes	53
Figure III.5	Représentation du gel de silice	54
Figure III.6	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant [48]	55
Figure III.7	Classes des isothermes d'après Gilles et al [54]	58
Figure III.8	Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux.	58
Figure IV.1	spectrophotomètre UV-Visible	67
Figure IV.2	Photo du pH mètre utilisé	67
Figure IV.3	Photo de la balance agitateur	67
Figure IV.4	Photo du four	68
Figure IV.5	Photo de l'étuve	68
Figure IV.6	Préparation des solutions dans les fioles Jaugé	71
Figure IV.7	Préparation des solutions diluées dans les fioles Jaugés	72
Figure IV.8	Courbe étalonnage du bleu méthylène	72
Figure IV.9	la quantité adsorbe en fonction de temps de contact	74
Figure IV.10	le rendment en fonction temps de contact	75
Figure IV.11	la quantité adsorbée en fonction des concentrations des colorants	75
Figure IV.12	le rendement en fonction des concentrations des colorants	75
Figure IV.13	Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de BM	77

Figure IV.14	le rendement en fonction de vitesse d'agitation	77
Figure IV.15	la quantete adsorbe en fonction de consentration de biomateriau	78
Figure IV.16	le rendement en fonction de consentration de biomateriau	78
Figure IV. 17	la quantete adsorbe en fonction de temperature	79
Figure IV.18	le rendment en fonction de temperature	79
Figure IV.19	Isotherme d'adsorption de BM	80
Figure IV.20	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.	81
Figure IV.21	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich	82
Figure IV.22	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de tamkin	83
Figure IV.23	Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de premier Ordre	83
Figure IV.24	Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second Ordre	84

Sommaire

Liste d'abréviations

Liste de figure.

Liste des tableaux.

Introduction……..1

Synthèse bibliographique

Chapitre I : la pollution des eaux usée

I.1. La pollution des eaux usée……2

I.2. Origine et la nature des eaux usée……3

I.2.1. Eau pluviale……..4

I.2.2. Eau domestique……..5

I.2.3. Eau agricole……6

I.2.4. Eau industrielle……..7

I.3. Les types de pollution des eau……...8

I.3.1. Pollution minéral……..9

I.3.2. Pollution organique ……10

I.3.3. Pollution microbiologique……11

I.4. Choix d'un procède de décontamination……..12

I.5.impact sur l'environnement……..13

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1.introduction……14

II.2. Les colorants :……...15

II.2.1. Les colorants synthétiques……16

II.2.2. Les colorants textiles……...17

II.3. Classification des colorants……...18

II.3. 1.La classification chimique……19

II.3.1.a.les colorant azoïque……..20

II.3.1.b.les colorants triphénylméthane……21

II.3.1.c.les colorants indigoïdes……22

II.3.1.d. les colorants xanthene……23

II.3.1.e.les colorants anthaquinoniques……24

II.3.1.f.les colorants nitres et nitrosés……..25

II.3.1.g.les phtalacyanines……26

II.3. 2.Classification tinctoriale……27

II.3.2.a.les colorants anioniques……...28.

II.3.2.b.les colorants de cuve……..…...29

II.3.2.c.les colorants réactifs……..……30

II.3.2.d.les colorants directs……...31

II.3.2.e.les colorants à mordants……32

II.3.2.f.les colorants disperses……...33

II .3.2.g.les colorants cationique……...34

II.4. .LE BLEU DE METHYLENE……..35

II.4.1. Introduction……..36

II.4.2. Nature du colorant

II.4.3. Propriétés……..38

II.4.4. Applications……..39

II.5. Pollution par les colorants……40

II.6. Dangers des effluents textiles……...41

II.6.1. Cas évidents……42

II.6.2. Dangers à long terme……..43

II.7. Traitements des colorants ……44

Chapitre III : traitement de l'eau usée (l'adsorption)

III.1.Introduction **……..45**

III.2.Définition de l'adsorption……46

III.3. Types d'adsorption **……..47**

III.3.1. Adsorption physique……..……48

III.3.2.adsorption chimique…….....49

III.4.les adsorbat……50

III. 5. Mécanisme d'adsorption……51

III.6.facteurs influençant l'adsorption ……52

III.6.1. Paramètres liés à l'adsorbant……...53

III.6.2. Paramètres liés à la nature de l'adsorbat……54

III.6.3. Les conditions opératoires…….....55

III.7. Isothermes d'adsorption ……56

III.7.1. classification d'exotherme d'adsorption……..57

III.7.1.a.Classification selon Giles……..……58

Les isothermes de type C …….…….59

Les isothermes de type L……..60

Les isothermes de type H ……61

Les isothermes de type S ……..62

III.7.2. b. classification de l'I.U.P.A.C…….63

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I……..…64

Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III…….…65

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV……..…….…66

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V……..…..67

III.8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption…….……..…68

III. 8.1. Modèle de Langmuir…….……..69

III.8.2.Modele de Frandlish…….……70

III.8.3.Modele de Tamkin…….……...71

III. 9. Modélisation des cinétiques d'adsorption……..…...72

III.9.1. Modèle cinétique du premier ordre de Lagergren……..73

III.9.2. Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren…….……74

III.10.conclution…….……75

Partie expérimentale

IV.1.introduction……..……76

IV I.2.materielle et méthode……..…….77

IV I.3.analyse physico chimique……....78

IV I.3.1.taux d'humidité……..……79

IV .3.2.taux de cendre……...…80

IV I.4.dosage par spectrophotomètre UV ……...81

IV I.4.1.courbe d'étalonnage…….….82

IV I.5.influence des paramètres d'adsorption……....83

IV I.5.1.influence du temps de contact…….…84

IV I.5.2. influence de la concentration de BM…….…..85

IV I.5.3.influence de la concentration de biomatériaux…….86

IV I.5.4.influence de température…….…..87

IV I.5.5.influence de la vitesse d'agitation……88

IV I.6.Etude isotherme d'adsorption…….….89

IV I.7.modélisation de l'isotherme……..….90

IV I.8.modéle cinétique……..91

Conclusion ……..……..92

Références bibliographiques

Introduction générale

Introduction générale

L'eau potable est le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu Biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des Effluents.

La pollution des eaux par les matières organiques constitue une source de dégradation

de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier l'échelle internationale. L'importance attachée à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux, ne cesse de croître. Les colorants synthétiques sont une source de pollution de l'eau. Parmi les colorants textiles, 15% sont azoïques. La production totale mondiale de colorants est estimée à 1000000 T/an. **[1]**

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple

l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers vers le sol L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.),

les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit [2]

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des plusieurs biomatériaux par de nombreux laboratoires dans le monde se justifient par leur abondance dans la nature et l'importance

de leurs surfaces. Ces biomatériaux naturels sont employés dans le traitement des polluants par phénomène d'adsorption

Ce travail comporte quatre chapitres, les trois premiers sont consacrés à l'étude Théorique et le dernier chapitre est consacré à l'étude expérimentale. Le premier Chapitre concerne la pollution de l'eau Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les différentes Classes de colorants Dans le troisième chapitre, la phénomène d'adsorption Le quatrième chapitre est consacré à l'étude expérimentale, à la modélisation, et à l'étude cinétique d'adsorption du bleu méthylène sur le biomatériaux l. Ce mémoire est terminé par une conclusion générale

Chapitre.01 : la pollution des eaux usée

I- La pollution des eaux :

La science a considéré la pollution comme étant une dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, des substances indésirables ou des radiations altérantes de manière assis importante.

La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui dégrade sa qualité, elle s'agit de toutes les matières qui ne peuvent pas être dégradées naturellement par l'eau. Autrement dit n'importe quelle matière qui se trouve dans l'eau et qui dépasse la capacité d'auto-dégradation est considérée comme un poison. [3].

1.2. Origine et la nature de l'eau usée :

On distingue généralement **plusieurs types d'eaux** : les **eaux pluviales** ou eaux de ruissellement sur les surfaces imperméabilisées ; les **eaux domestiques** ou eaux ménagères ; les **eaux agricoles** ; et les **eaux industrielles**. Parmi la famille des eaux industrielles, on trouve les eaux de refroidissement, les eaux de lavage, les eaux de fabrication ou de procédé, et les eaux domestiques.

- Les **eaux pluviales** sont constituées par les eaux de ruissellement suite aux précipitations. En ruisselant l'eau lave les supports sur lesquels elles s'écoulent et se chargent en polluants. 90 % de la charge polluante est sous forme solide et non, dissoute. Cette pollution est principalement liée au trafic automobile. La majorité de l'eau qui a ruisselée sur les surfaces imperméables (chaussées, toitures...) est collectée et évacuée par les canalisations du système d'assainissement. Il existe aujourd'hui deux types de réseaux, unitaires et séparatifs qui collectent les eaux de ruissellement. Dans un système unitaire, les eaux pluviales rejoignent les eaux usées et sont traitées en station d'épuration. Dans un système séparatif, les eaux pluviales sont déversées soit directement dans un cours d'eau engendrant souvent une pollution conséquente soit dans un bassin de décantation pour éliminer toutes les particules en suspension.
- Les **eaux domestiques** proviennent des différents usages domestiques. Elles constituent une pollution organique et sont souvent considérées, à tort ou à raison, comme biodégradable et donc ayant peu d'impact sur l'environnement. Les eaux usées se répartissent en eaux vannes (rejets des toilettes chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux, et en eaux ménagères qui ont pour origine les cuisines et les salles de bain et qui peuvent être chargées de détergents de graisses ou

encore de solvants. Ainsi, certains polluants chimiques, plus ou moins persistants, comme les résidus médicamenteux, les cosmétiques ou encore les produits de traitement des eaux de piscines peuvent se retrouver dans ces eaux.

- Les **eaux agricoles** constituent actuellement une source importante de préoccupations

car elles représentent une importante source de pollution. La pollution agricole s'est, en effet,fortement intensifiée depuis que les agriculteurs utilisent massivement des engrais (nitrates et phosphates), des herbicides et des insecticides pour améliorer le rendement de leurs cultures. Or, les matières épandues sur les terres agricoles ne sont pas toutes absorbées et retenues par les sols et les plantes cultivées. Elles sont en partie transférées vers les milieux aquatiques. Destinés à protéger les végétaux, les produits phytosanitaires pénètrent le sol et sont transférés dans les eaux souterraines. Ces substances ou leurs métabolites ont un impact sur les milieux et les organismes et peuvent aussi exercer des effets toxiques sur l'homme. La potabilisation de l'eau contaminée par ces produits nécessite la mise en place de traitements spécifiques adaptés et donc coûteux. De la même manière, l'emploi excessif d'engrais et de matières fertilisantes se traduit par des transferts d'éléments minéraux vers les eaux superficielles et souterraines, transferts qui peuvent engendrer diverses pollutions minérales (azote, phosphore, etc.) ou organique.

- Une autre problématique importante concerne les **eaux industrielles**. Une eau ou un effluent peut être non traité ou traité alors qu'un rejet correspond à une eau traitée destinée à être déversée dans le milieu aquatique ou envoyée en station d'épuration. Si, dans les années 60-70, les seules exigences strictes sur la qualité de l'eau ne portaient que sur les eaux destinées à la consommation humaine, peu à peu une évolution réglementaire s'est dessinée pour transformer le principe mais peu respecté de « **qui pollue paie** » en « **qui pollue dépollue** » . Cette évolution réglementaire a eu pour conséquence la mise en place de stations de traitement de plus en plus performantes dans le secteur industriel.

En effet, les règlements en matière de rejet d'eaux usées ont incité puis contraint les industriels à traiter leurs effluents. Le traitement des eaux usées est ainsi progressivement devenu une obligation pour de nombreuses industries. Contrairement aux autres types d'eaux, les eaux usées industrielles sont difficiles à traiter car elles sont de nature et de composition extrêmement variables. En général, ce sont les eaux de fabrications qui sont à l'origine des

difficultés les plus importantes. En effet, certaines eaux usées (bains de traitement de surface, eaux de cokerie...) posent de sérieux problèmes de dépollution, alors que d'autres comme ceux des secteurs agro-alimentaires (laiterie, sucrerie...) sont, certes fortement chargés, mais facilement biodégradables, et donc valorisables [4].

I-3. Les types de pollutions des eaux :

La pollution des eaux usées se manifeste sous forme minérale organique et microbiologiques.

I.3.1 Pollution minérale

Elle est constituée essentiellement des métaux lourds en provenance des industries métallurgiques, de traitement de minerais. On peut citer quelques-uns, comme le plomb, le cuivre, le fer, le zinc,et le mercure.

Il y'a aussi le cas de certains sels à forte concentration. Ces éléments sont non biodégradables et de ce fait un traitement tertiaire devient plus que nécessaire.

I.3.2. Pollution organique

La pollution organique des eaux usées urbaines se compose principalement de protides, de glucides et de lipides ainsi que des détergents utilisés par les ménages. Il est à noter l'existence d'autres substances organiques utilisées ou fabriquées industriellement, c'est le cas des phénols, des aldéhydes, et des composés azotés.

I.3.3. Pollution microbiologique

Le rejet urbain en général présente des conditions très favorables à la prolifération de certains germes pathogènes et d'organismes vivants. On peut citer les virus, les bactéries, les protozoaires,

les vers et les microchampignons. Ces différents éléments garantissent une masse permanente en germes utiles à l'épuration par biodégradation [5].

1.4. Choix d'un procédé de décontamination

Lorsqu'une eau est polluée et qu'une action de dépollution apparaît nécessaire, il s'agit de choisir la filière d'épuration la plus adaptée pour atteindre les objectifs de décontamination, notamment ceux établis par la législation. Le choix s'avère généralement difficile à faire car il dépend de plusieurs critères.

Une chaîne de traitement d'eaux usées industrielles doit se construire en fonction des objectifs de qualité recherchés (abattement de la pollution, rejet, recyclage…). Le choix de la combinaison des méthodes de traitement doit prendre en compte de nombreux paramètres :

nature et concentration du ou des polluant(s), leur toxicité, volume d'eau à traiter et typed'effluent, etc.

Le traitement efficace d'une eau usée nécessite, en effet, une bonne connaissance de sa quantité (flux), sa qualité (composition chimique) et des variations temporelles de sa composition. Bien évidemment, les considérations technologiques (taille des infrastructures, conception modulaire de l'installation et évolution possible de la technique vis-à-vis de la réglementation) et surtout économiques (frais d'investissement, coûts de la méthode, frais d'entretien et de maintenance) sont des facteurs importants dans le choix du procédé à mettre en œuvre.

Schéma général du traitement des eaux usées industrielle

Une filière d'épuration « idéale » est constituée des cinq étapes qui sont décrites ci-dessous (Figure 1). Les différentes étapes sont :

un traitement préliminaire ou prétraitement (physique, mécanique & mécanique) ;

un traitement primaire (physique & physico-chimique) ;

un traitement secondaire ou épuration (chimique & biologique) ;

un traitement tertiaire ou traitement de finition (physique & biologique) ;

un traitement des boues formées (décharges contrôlées, valorisation ou incinération)[6].

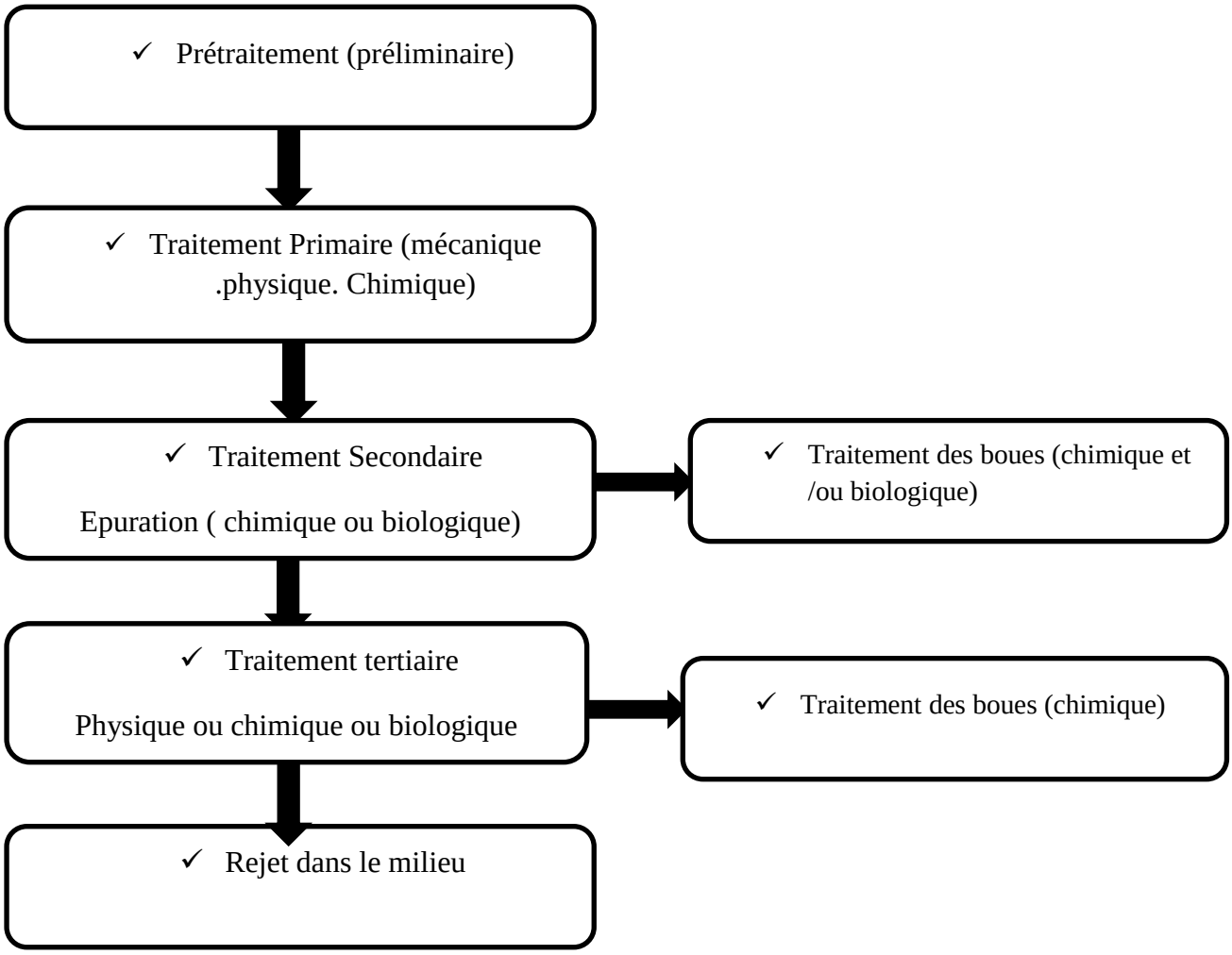


Figure I.1 : Les différentes étapes d'une filière d'épuration « idéale ». combinaison de différents procédés :

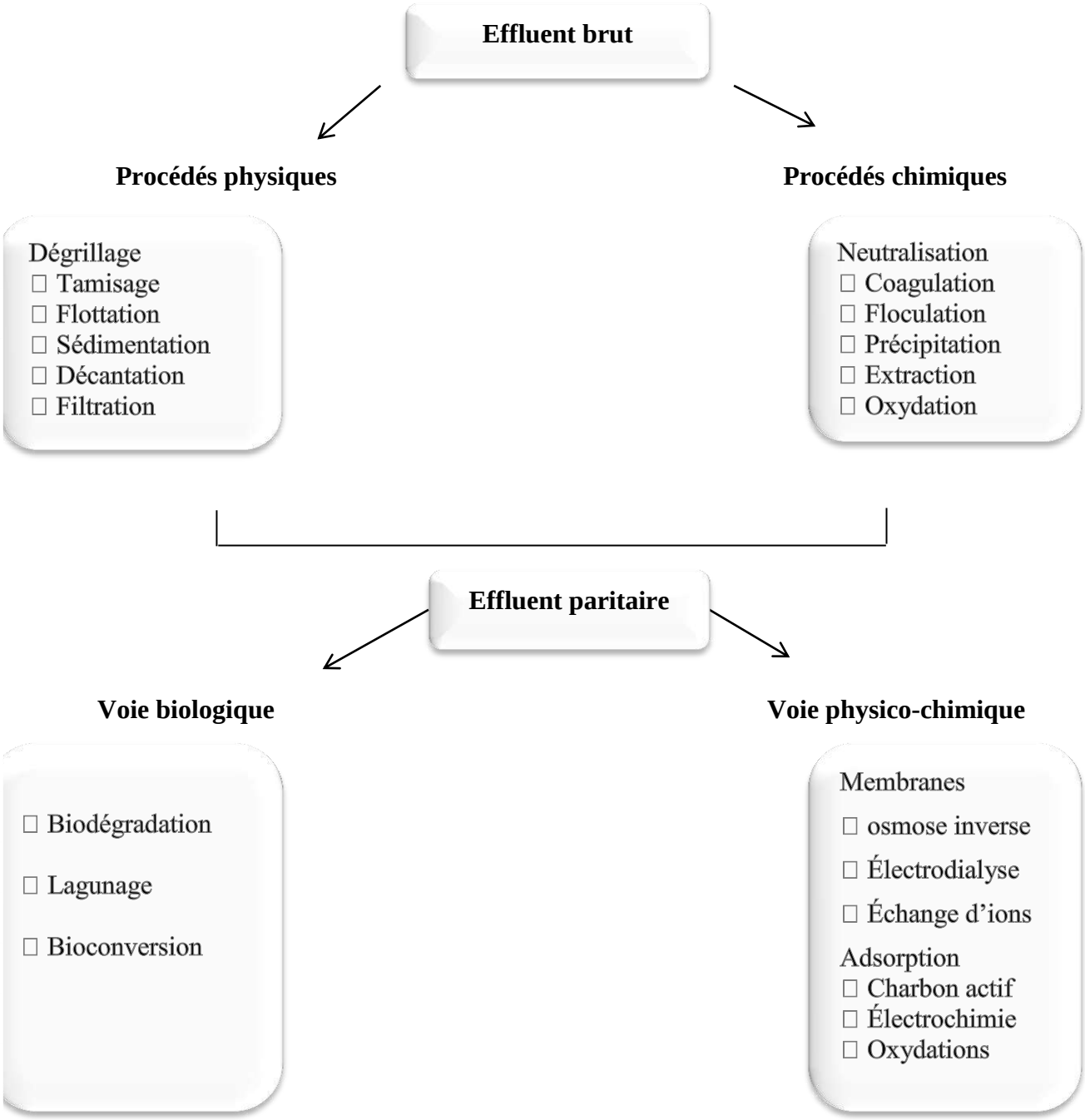


Figure I.2 : Schéma synoptique des principaux procédés et techniques d'épuration des eaux industrielles polluées, d'après Crini et Badot (2007).

I.4 Impact sur l'environnement et la santé humaine :

Les eaux usées rejetées dans les milieux aquatiques sans traitement préalable peuvent occasionner des dégâts irréversibles sur la santé du vivant et sur les écosystèmes. Sur l'environnement.

Le déversement des eaux usées directement dans l'environnement cause de nombreux dangers pour la survie des organismes vivants et l'équilibre écologique. Par exemple la présence de quantités excessives d'azote et de phosphore engendre un phénomène appelé eutrophisation, qui favorise la prolifération de végétaux et diminue la quantité d'oxygène dissous, ce qui provoque à long terme la mort de nombreux organismes vivants au sein du milieu aquatique (poissons, crustacés, etc…) .

La présence des éléments traces métalliques comme le mercure et l'arsenic dans ces eaux peut avoir un impact négatif sur les organismes vivants les plus fragiles en raison de leur toxicité même à faibles doses, provoquant des dysfonctionnements et des troubles dans leurs fonctions physiologiques (nutrition, respiration et reproduction)

La qualité de l'eau des nappes phréatiques peut être également dégradée par l'infiltration des eaux usées à travers le sol, qui permet la migration des polluants présents dans ces eaux usées vers les eaux souterraines Sur la santé humaine L'eau est un élément indispensable à la vie humaine. L'insuffisance ou la mauvaise qualité de l'eau est à l'origine de nombreuses maladies dans le monde, notamment dans les pays en développement ou 80% des maladies sont dues à l'eau Les maladies hydriques peuvent être classées selon six catégories différentes :

- → Maladies transmises par l'eau (parasites, bactéries, virus)
- → Infections de la peau et des yeux, dues au manque d'eau
- → Maladies causées par un organisme aquatique invertébré
- → Maladies causées par un insecte fourmillant à proximité de l'eau.

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année 4 milliards de cas de diarrhée, en plus des millions d'autres cas de maladies, sont liés à un manque d'accès à l'eau

propre pour la consommation humaine. Chaque année, il y a 1,7 million de personnes qui meurent à la suite de diarrhées, la plupart étant des enfants âgés de moins de cinq ans. La

santé humaine est gravement touchée par les maladies liées à l'eau, de même que par la pollution due à des rejets de produits chimiques dans l'eau issus des différentes activités humaines. D'après l'UNICEF 60% de la mortalité infantile dans le monde est due à des maladies infectieuses ou parasitaires, majoritairement liées à la pollution de l'eau [7].

Chapitre .2 :

les colorants

II- 1. Introduction

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée, d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment…) et de changer sa couleur. Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu [8]

L'apparition des teintures naturelles remonte très loin. En Egypte, à l'époque pharaonique, on pratiquait déjà cet art, mais il semblerait que le véritable berceau de la teinture se trouvait en Mésopotamie, les gaulois et les germains commencèrent à utiliser des teintures au cours du dernier millénaire avant J.-C. [9]

Aux fils des temps, les progrès considérables de la chimie donnent naissance à de nouveaux colorants synthétiques et l'on s'aperçut qu'ils résistaient aussi bien que les colorants naturels aux agressions du temps. Aujourd'hui, la quasi-totalité des colorants et d'origine synthétique en raison de leur bon marché, de leur résistance à la lumière et à la putréfaction [9,10]

La coloration des substances résulte d'une absorption sélective de certaines radiations composant la lumière blanche. Cette absorption est due à la présence dans la molécule de colorant de groupements fonctionnels insaturés appelés chromophores, absorbant la lumière [11]. Comme exemple on peut citer: ─N=N─, ─NO2, ─NO. Un chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration: il absorbe dans l'UV, mais il doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée [9.11.12.13]

D'autres groupements appelés auxochromes, groupements fortement polaires acides ou basiques (amine, carboxyle, sulfonés et hydroxyle), sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances [11.12] puisque leur existence dans les molécules de colorants fait déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et rendent ainsi la coloration plus visible.

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [14]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [11].

Exemples de structures de colorants [9.15]

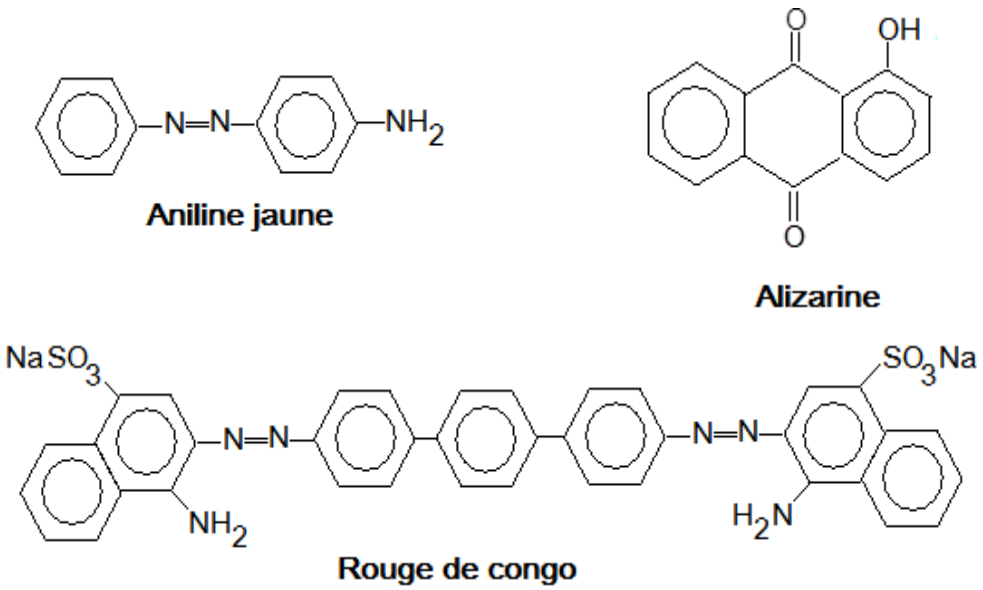


Figure II.1 : Structure chimique de quelques colorants

II-2. Les colorants :

Est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvants et/ou dispersant donc la propriété résultants d'une affinité particulière entre la colorants et la fibre et a l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procèdes de tenteire.selon le type d'application et d'utilisation les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués :résistance a l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance a l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.[16]

La production mondiale des colorants a été estimée qu'aux environ 800 000 T/ans. Au début des années 1900 on estimait environ 80 colorants différents qui étaient utilisés pour teinter les aliments. De ce fait, on distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels d'origine minérale (terre colorés), ou organiques extraient des végétaux ou des animaux, et d'autres colorants issus de la synthèse chimique.

II-2-1. Les colorants synthétiques :

La recherche dans le domaine de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules explique que les colorants synthétiques issus généralement des colorants naturels. Le premier colorant de synthèse a été découvert par hasard par William Henry Perkin en 1856, qui est la mauvéine extraite à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bichromate de potassium, ces colorants dit « azoïques », les colorants à base de l'aniline ont une faible résistance à la lumière.

II-2-2. Les colorants textiles :

L'une des propriétés des colorants résulte d'une affinité particulière entre la fibre et le colorant lui-même, cette propriété reste principalement difficile lors des traitements. Afin de prolonger la durée de vie des produits textiles, il faut suivre un certains nombres de critères selon le type d'application de ces colorants qui sont : la résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique, résistance à l'oxydation chimique (les détergents) et au l'attaque microbienne.

De façon générale, les colorants ce sont des combinaisons de groupes chromophore, auxochrome, ainsi que la structure aromatique conjuguée (cycle benzénique, anthracène, pérylène,…), lorsque l'auxochrome donne un électron (amino, hydroxy,…), se combine à un groupe aromatique, la molécule s'absorbe dans des grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [17].

II-3- Classification des colorants :

La classification des colorants se diffère d'un scientifique à un autre, certains font la classification selon la constitution chimique des colorants, tenant compte de la nature des chromophores (groupement azoïque, anthraquinone, triaryléthane, phtalocyanine), et d'autres classifient selon la diversité d'application technologique : colorants anioniques (acide, à mordant acide, réactifs, du cuve colorant au soufre), ou colorants cationiques (basiques), alors la classification des colorants n'obéi à aucune règle absolue.

II 3.1.classification chimique

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et suivant leur mode de fixation aux fibres (classification dite tinctorial).

II- 3. 1. à. Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [14].Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [9.13].

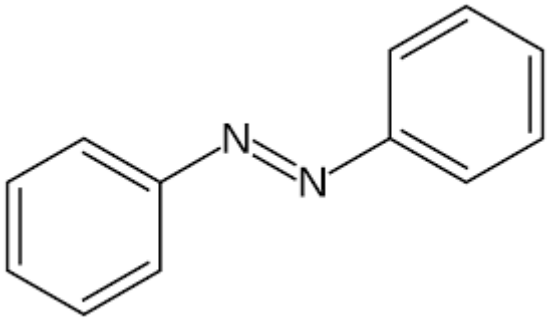


Figure II.2: Structure chimique des colorants azoïques

II- 3. 1. b. Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuance [13].. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries

papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [18]. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [19].

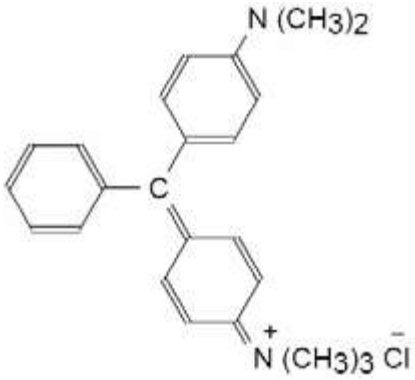


Figure II.3: Structure chimique des colorants triphénylméthanes [20]

II- 3. 1. c. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales [21].

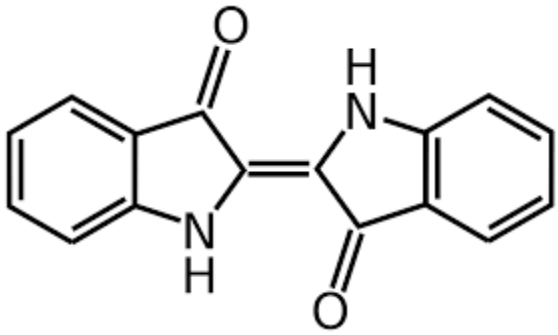


Figure II.4: Structure chimique des colorants indigoïdes

II- 3. 1. d. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [22].

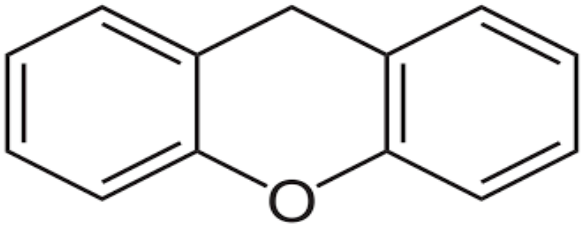


Figure II.5: Structure chimique des colorants xanthenes[20]

II- 3. 1. e. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau qui nonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [11].

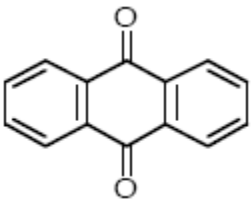


Figure II.6 : Structure chimique des colorants anthraquinoniques [11]

II- 3. 1. f. Les phtalocyanines

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

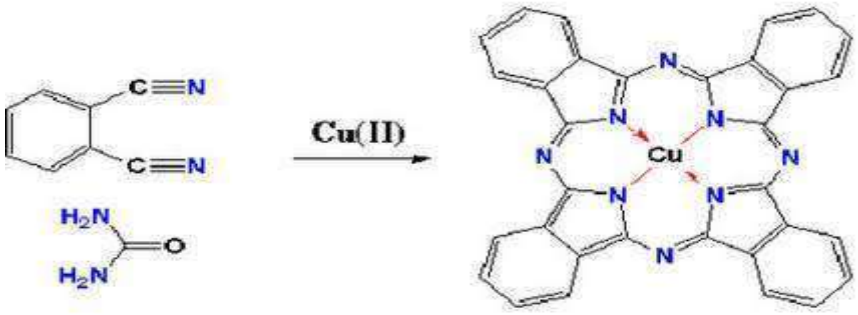


Figure II.7: Structure chimique des colorants Les phtalocyanines

II- 3. 1.g. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)[18,22].

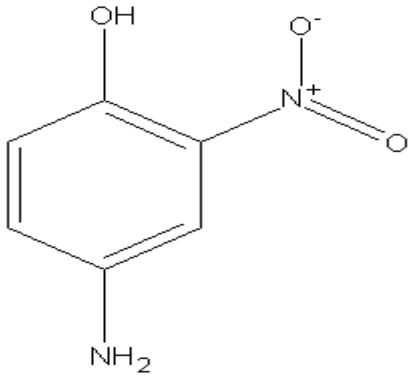


Figure II.8: Structure chimique des colorants nitrés et nitrosés[18,22]

II.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [15].

II- 3. 2. a. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [21].

Exemple :

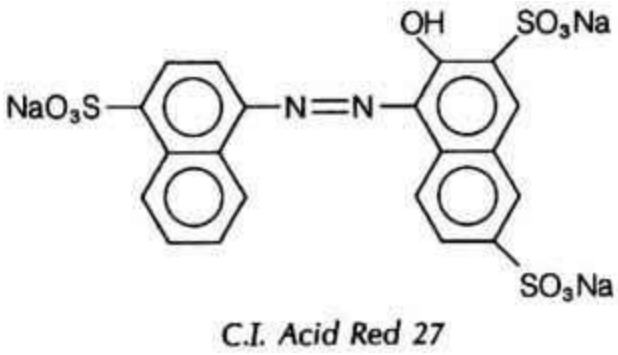


Figure II.9: Structure chimique de l'acide C.I Red 27 [20]

II- 3. 2.b. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim[22].

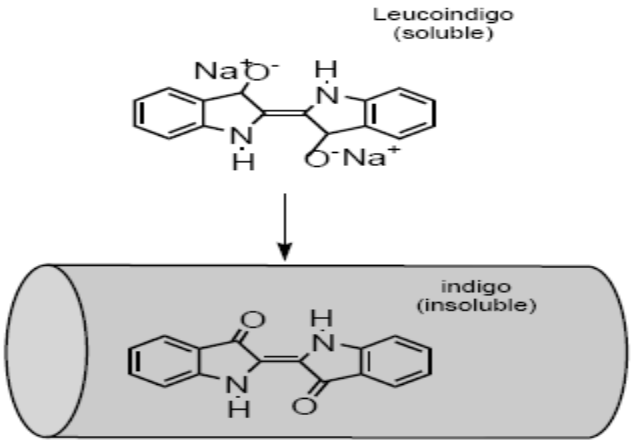
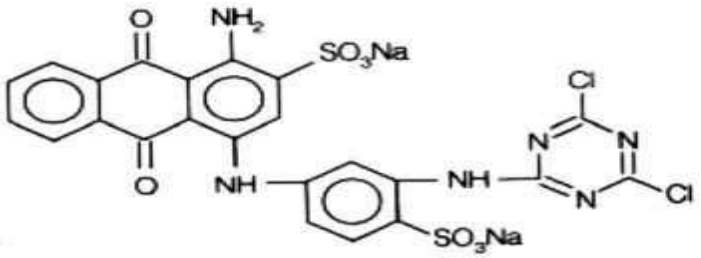


Figure II.10: Structure chimique des colorants de cuve[22]

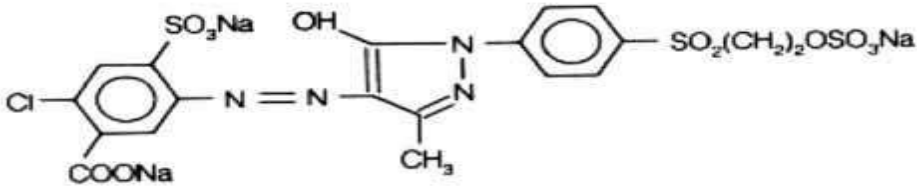
II- 3. 2.c. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. [11]

Exemple :



C.I. Reactive Blue 4

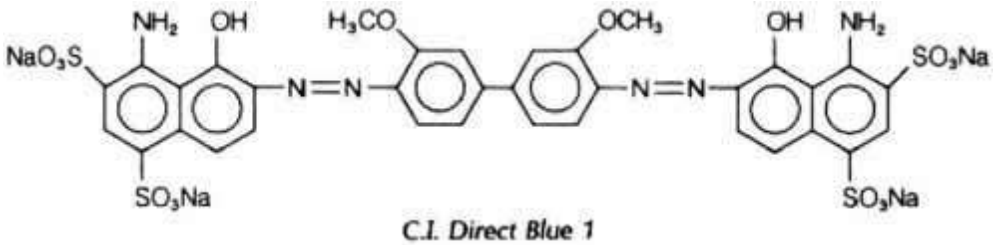


C.I. Reactive Yellow 13

Figure II.11: Structure chimique de C.I réactive bleu[23].

II- 3.2.e. Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. [18]



C.I. Direct Blue 1

Figure II.12: Structure chimique de C.I.Direct Blue1 [23].

II- 3.2.f. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [22.18.11].

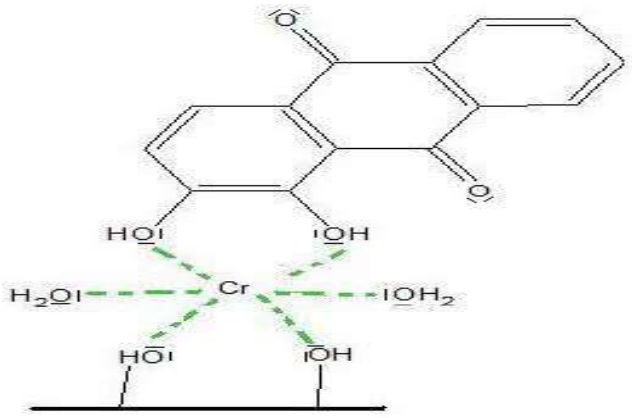


Figure II.13 : Structure chimique des colorants mordants

II- 3.2.g. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. [16.24]

II- 3.2.h .Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. [16.24]

Permis les colorants cationiques il y a le bleu de méthylène

II.4.LE BLEU DE METHYLENE

II.4.1. Introduction

Le bleu méthylène a été confondu durant longtemps avec d'autres substances colorantes et il a reçu divers noms, jusqu'en 1891, époque où ROMANOVSKY, biologiste russe, découvre de manière tout à fait fortuite qu'une solution d'éosine mélangée à une solution de bleu de méthylène permet de colorer le noyau de Plasmodium falciparum (Protozoaire Hématozoaire, qui détruit les globules rouges) responsable du paludisme (ou malaria, ou fièvre des marais), qui est transmis par un moustique de la famille des Anophèles. Cette coloration très précise en violet carmin est remarquable, car jusque-là, aucun autre réactif ou colorant n'avait pu mettre ce noyau en évidence. Langeron considère que dans le domaine médical, les colorants à base d'azur de méthylène peuvent remplacer tous les autres [25].

II.4.2. Définition

Bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(dimethylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [26].

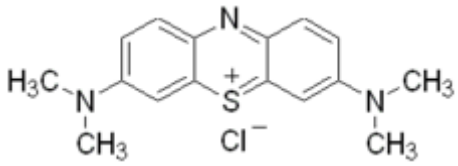


Figure II.14: Bleu de méthylène [26].

II.4.3. Nature du colorant

Le bleu de méthylène(BM), ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, dont la base est une base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN. C'est un colorant basique progressif.

Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone.

Dans ce groupe, on va trouver : la thionone (ou violet de Lauth), le bleu de toluidine, le BM nouveau (qui est dérivé de l'éthyltoluidine, et non de la diméthylaniline comme son homonyme ; ils sont très voisins dans leur action), le violet de méthylène, l'azur de méthylène et le vert de méthylène (bleu de méthylène nitré) [27]

II.4.4. Propriétés [25]

Tableau II.1: les propriétés physicochimiques du BM

Propriétés chimiques	Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$ Masse molaire 319,852 ± 0,022 g•mol−1 C 60,08 %, H 5,67 %, Cl 11,08 %, N 13,14 %, S 10,03,%
Propriétés physiques	T° fusion décomposition à ≈180 °C Solubilité 50 g.L-1 eau à 20 °C ; 10 g.L-1 éthanol à 20 °C.
Identification des dangers	Nocif en cas d´ingestion.
Indications générales	Jamais donner à boire, ni provoquer des vomissements en cas de perte de connaissance.
Inhalation	Transporter la personne à l'air libre
Contact avec la peau	Laver à grande eau. Retirer les vêtements contaminés
Yeux	Laver à grande eau en gardant les paupières soulevées.
Risques particuliers:	Combustible. Conserver éloigné de sources d'ignition. En cas d'incendie, il peut se former des vapeurs toxiques de SOx, NOx, HCl, Cl2 [40].

II.4.5.Applications

Le BM peut être utilisé dans beaucoup de maladies et aussi dans la désinfection des plantes et des objets tels que l'épuisette et le décor [28].

Le BM chimiquement pur est peu utilisé en microscopie, sinon pour les colorations vitales où il fournit d'excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers [25].

Le choix de ce colorant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, cationique, basique et de taille moyenne [29].

II.5. Pollution par les colorants

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. Les colorants utilises dans l'industrie textile comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les Opérations du procédé industriel de coloration [30]. Cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. Certains colorants causent de sérieux problèmes a l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible Biodégradabilité [31].

II.6. Dangers des effluents textiles

II.6.1. Cas évidents

- **Eutrophisation :** Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité très importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et alterer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygene par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- **Sous-oxygénation :** Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne

d'oxygène. Manahat [32], estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur :** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais gouts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [33] ont évalue qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain a partir de 5 10-6 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II.6.2. Dangers à long terme

- **La persistance :** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle [34]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

- **Bioaccumulation :** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent a l'extrémité supérieure de la chaine alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées a des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'a mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

  - **Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [35]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérogène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [36], leuco-dérivés pour les triphénylméthanes [37].
  - **Sous-produits de chloration (SPC) :** Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des

trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L [38]. Les SPC sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [39.40].

II.7. Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces a teindre ou a colorer. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours a la conception d'une chaine de traitement Assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste a éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [41], Kurbus et al [42], se divisent en trois types : biologique, physique et chimique.

Tableau II.2 :les trois type de techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles

EBIOLOGIQUE	PHYSIQUE	CHIMIQUE
-Traitement aérobique - Traitement anaérobique.	- Adsorption (sur charbon actif), - Osmose inverse, filtration, - Incinération. - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),	- Réduction (Na2S2O4), - Méthode compléxométrique, - Résines échangeuses d'ions. -Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaClO, H2O2),

CONCLUSION :

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibre sur lesquelles ils sont appliqués, il n'est pas rare de constater que jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. L'aspect cancérigène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les couts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle. Une technique de traitement adaptée aux colorant doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigène

CHAPITRE.03 :

L'ADSORPTION

III.1. Introduction :

l'adsorption occupe une place très importante dans les procédés de séparation donc il est important de bien connaitre ce phénomène pour pouvoir l'utiliser et le devlopper.dans ce chapitre ,on va commencer par donner des généralités sur l'adsorption, puis essayer de connaitre l'importance de la cinétique d'adsorption et bien sur quelques équations des modèles d'isotherme d'adsorption.

III.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.[44] ce phénomène dépend a la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat La relation adsorbant-adsorbat peut être schématisée comme suit :

$$G+S \leftrightarrow GS$$

Ou :

G : représente une molécule d'adsorbat.

S : représente un site d'adsorbant, et avec :

$$K= [GS]/ [G][S]$$

Ou :

K : constante d'adsorption

Ce phénomène résulte de l'existence des force a la surface du solide, ces force conduisent respectivement a deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption

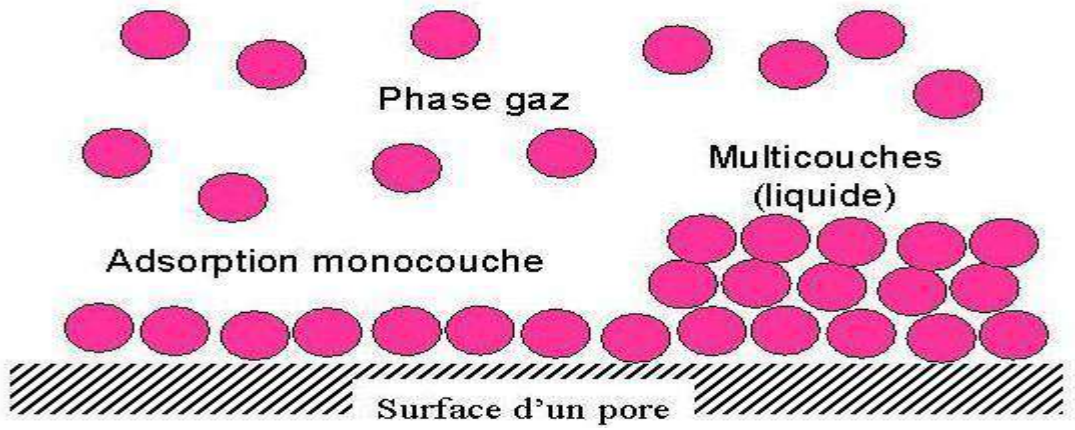


Figure III.1: Phénomène d'adsorption

III.3.Types d'adsorption :

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on distingue en générale, les types d'adsorption suivante :

III. 3.1. Adsorption physique

L'adsorption est dite physique ou physisorption, lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules d'adsorbat. Ce type d'adsorption est fondé sur l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van der Waals, lesquelles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un dipôle local peut induire sur une autre molécule un dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van der Waals. Elles sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Ce type d'interactions se rencontre dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface ou contenant des ions[45].

III. 3.2. Adsorption chimique

Ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol-1 : la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [45].

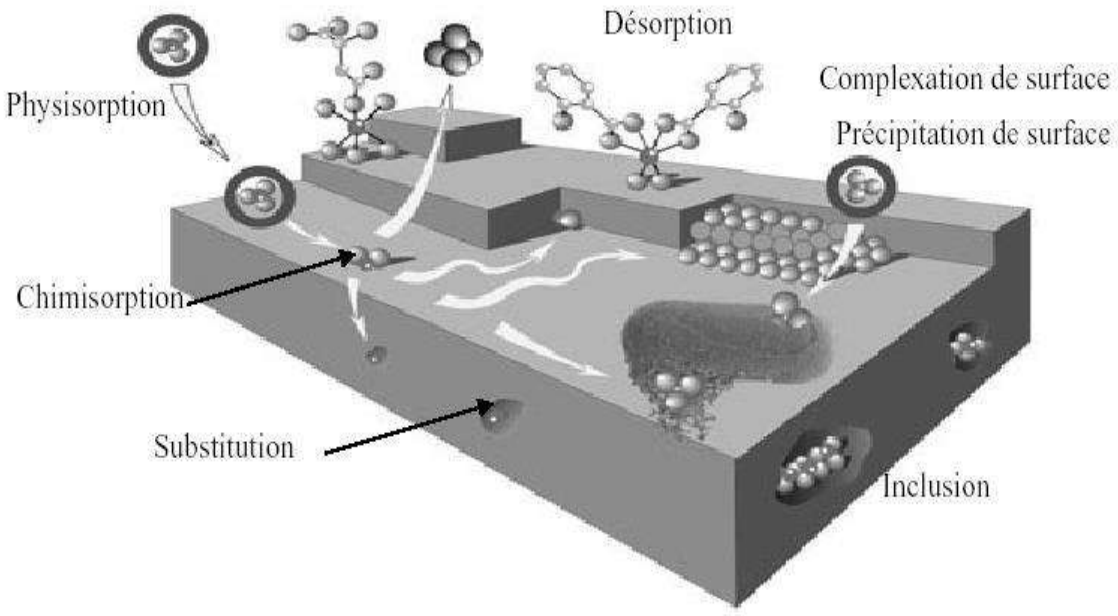


Figure III.2: photo représente les types d'adsorption

TableauIII.1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption [46]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	<40 Kcal/mole	>80 a 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (van der waals)	Chimique (covalente ou ionique)
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	No appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Adsorption en multicouches	Adsorption en monocouche

III.4.les adsorbants

Tableaux III.2 : les principaux adsorbants employés

Adsorbant	Surface spécifique (m2.g-l)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	**0,4 à 0,8**
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	**0,3 à 0,4**
Gels de silice	600 à 800	600 à 800	**0,4 à 0,5**
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	**0,3 à 0,6**

III.4.1. Charbons actifs



Figure III.3 : charbon 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, margine, 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. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur (Coulson et al., 1979).

III.4.2.Zéolithes

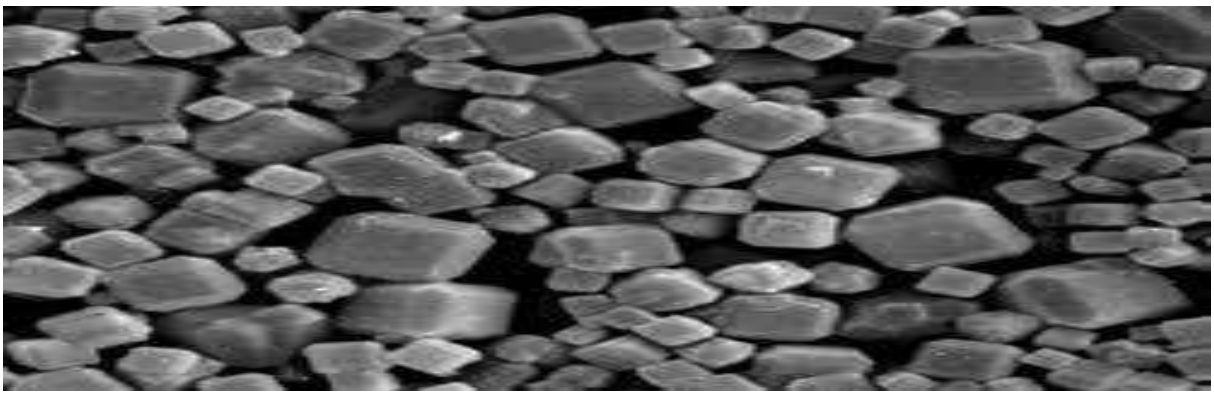


Figure III.4 représentation des cristaux de zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO4 et AlO4. Les zéolithes se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire

(Koller, 2001). Les zéolithes ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na+), le potassium (K+), le calcium (Ca2+), le lithium (Li+), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe les hydrocarbures (Coulson et al., 1979). Les ions contenus dans les zéolithes peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolithes pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

III.4.3.Gels de silice

Les gels de silice ($SiO_2 \cdot nH_2O$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique).



Figure III.5 : représentation des gels de silice

Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. 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 (Coulson et al., 1979).

III.4.4. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques (Coulson et al., 1979).

Les principales propriétés physiques des charbons actifs sont données dans le tableau I-2.

III.4.5. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage (Coulson et al., 1979).[47]

III.5. Mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, de calculer les coefficients de transfert de matière et de diffusion. La figure 2 représente unmatériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver lesmolécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec lesolide[48]. L'adsorption se produit principalement en quatre étapes ;

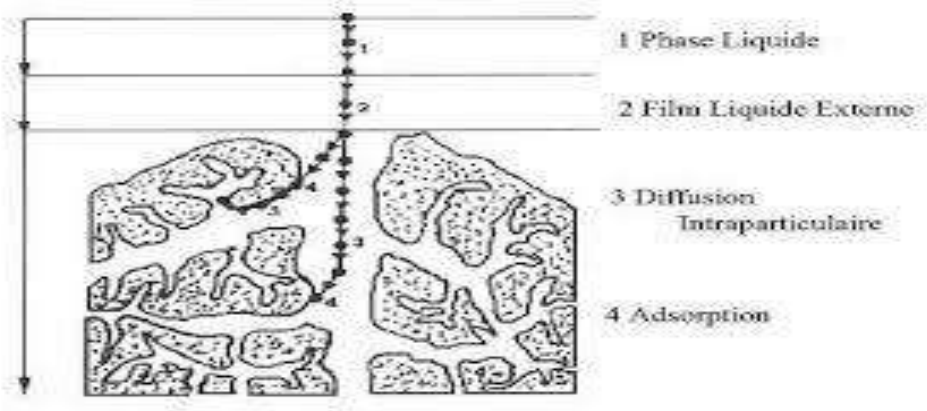


Figure III.6: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant [48]

III. 6. facteurs influençant l’adsorption :

Cependant l'efficacité à adsorber les solutés dépend d'une part des paramètres de fonctionnement du procédé, et d'autre part de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

Paramètres liés à l’adsorbant

Les paramètres liés à l’adsorbant sont [49] :

- La Surface spécifique
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface
- La distribution de la taille des pores
- Le taux de cendres

Paramètres liés à la nature de l’adsorbat

Les paramètres liés à l’adsorbat sont [50] :

- La masse molaire
- La polarité
- La solubilité
- La taille des molécules
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques)

Les conditions opératoires [51] :

- La concentration en adsorbant et en adsorbat
- La température de la solution
- La présence d’espèces compétitives pour les mêmes sites d’adsorption (cas des mélanges)
- Le pH du milieu
- Le temps de contact entre l’adsorbant et l’adsorbat
- La vitesse d’agitation

III. 7. Isothermes d'adsorption :

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamiques 'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de soluté à l'équilibre en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [52].

III. 7.1.Classification des isothermes d'adsorption :

a-Classification selon Giles:

Les modèles d'absorption sont proposés par Gilles en 1974 par 4 types particuliers et principaux d'isotherme, ces derniers permettent de conclure qualitativement les isothermes entre l'adsorbant et l'adsorbat via les critères telles que la forme de l'isotherme [53].

- **Les isothermes de type C :**

L'allure des courbes sont sous formes des droites qui passe par l'ordonné à l' origine qui est le zéro, la signification de cette courbe est que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la quantité adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

- **Les isothermes de type L :**

Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la quantité adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, l'allure de la courbe est concave, une saturation progressive de l'adsorbant.

- **Les isothermes de type H :**

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Le soluté indique par fois une affinité si élevée pour le solide.

- **Les isothermes de type S :**

A travers la courbe, le point d'inflexion montre que ce type d'adsorption résulte d'au moins deux mécanismes opposés, ce phénomène est appelé l'adsorption coopér.

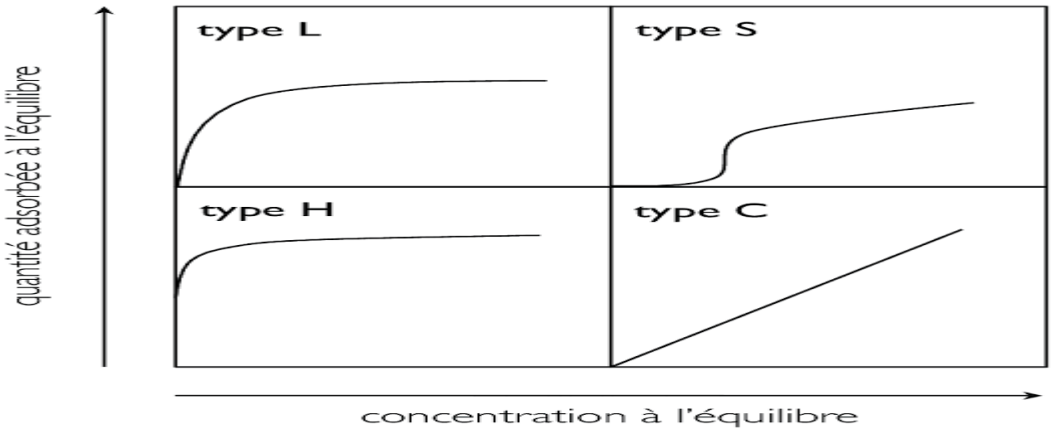


Figure III.7: Classes des isothermes d'après Gilles et al [54]

b. classification de l'I.U.P.A.C

La Figure 20 montre les cinq types d'isothermes que distingue la classification d l'IUPAC dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.

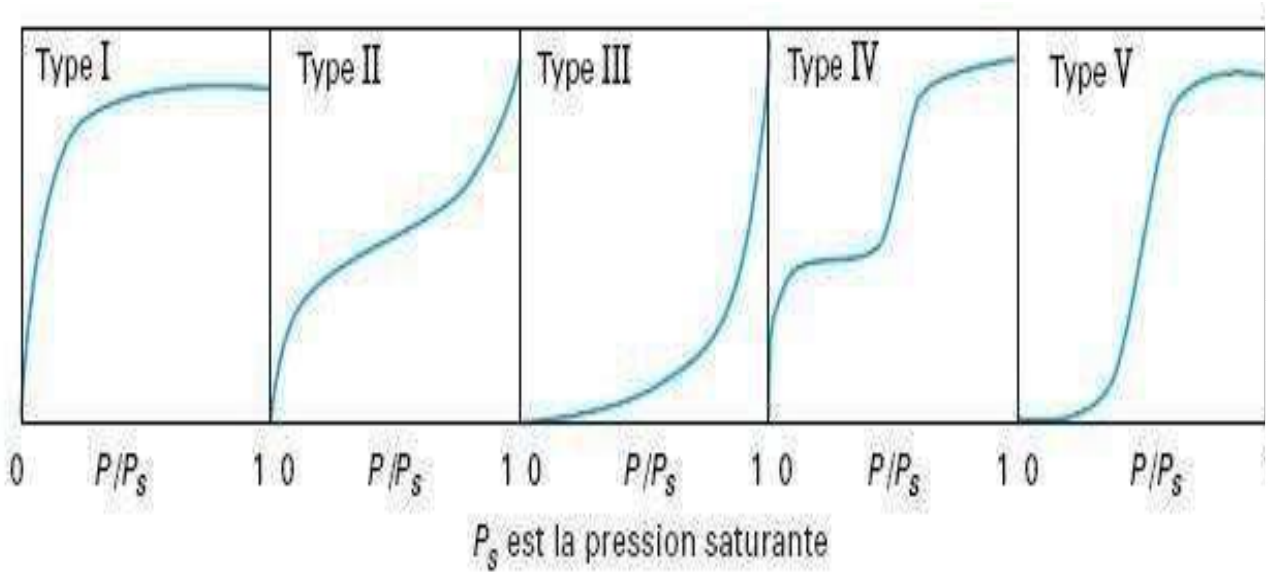


Figure III.8 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux.

➢ Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant

une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus tard et dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

- **Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III**

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type **I** ou **II**.

- **Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV**

Les isothermes de type **IV** sont associées aux adsorbants plutôt méso poreux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- **Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V**

Les isothermes de type **V** sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce

comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant. [54]

III.8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée.

III.8.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante [55]:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m k_l c_e}{1 + k_l c_e} \qquad \text{(III.1)}$$

Où :

qe: Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre **(mg.g-1).**

qm: Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche.

Mono-moléculaire de soluté **(mg.g-1).**

Ce : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre **(mg.L-1).**

x : Quantité de soluté adsorbé **(mg).**

m : Masse de l'adsorbant **(g).**

KL : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption **(L.mg-1).**

qm et **KL**, sont déterminées à partir de la droite obtenue en portant de**(Ce /qe)** en fonction de **Ce.**

En mettant l'équation précédente sous la forme linéaire:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{Kq_{MAX}} \qquad \text{(III.2)}$$

Ce modèle permet de prédire le nombre de molécules d'adsorbat pour couvrir le solide avec une simple couche moléculaire. La section de chaque molécule ou l'aire efficace couverte par chaque molécule adsorbée sur la surface est également importante. L'aire de surface est le produit du nombre de molécules dans une monocouche complète et la section efficace d'une molécule d'adsorbat. La surface présente une homogénéité. Il n'y a aucune interaction latérale entre les molécules adsorbées. L'adsorption est réversible [54].

III.8.2.Modele de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (*n*) et s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = k_f . c_e^{1/n} \qquad \text{(III.3)}$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e \qquad \text{(III.4)}$$

Où :

KF est une constante indiquant la capacité d'adsorption de l'adsorbant **(mgl-(l-n) Ll/n g-l)**

n est une constante empirique reliée à l'ampleur de la force d'entraînement d'adsorption [56].

Si l'adsorption obéit à l'équation de Freundlich, **KF** et n peuvent être obtenus à partir de la courbe de(**ln qe)** versus **ln(Ce).** Ceci devrait donner une ligne droite avec une pente de lin et une ordonnée à l'origine de ln KF [57].

Freundlich représente une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes amSi qu'une adsorption multicouche.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n, qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de 1/n, on distingue les différents cas

suivants [58] :

- 1/n = 1 : L'isotherme est linéaire de type **C**.
- 1/n >1 : L'isotherme est convexe de type **S**.
- 1/n<1 : L'isotherme est concave de type **L**.
- 1/n<<1 : L'isotherme est de type **H.**

III.8.3.MODEL de Tamkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des Interactions adsorbant/adsorbat dans l'isotherme d'adsorption. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentiel comme dans le cas du modèle de Freundlich. Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement compris entre 0.4 et 0.8. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [59].

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

$$q_e = \frac{RT}{b}(\ln k_T c_e) \qquad \text{(III.5)}$$

Sa linéarisation donne :

$$q_e = \mathbf{BT \ln KT + BT \ln Ce = BT \ln A + BT \ln Ce} \qquad \text{(III.6)}$$

Où :

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad \text{et} \quad A = k_T \qquad \text{(III.7)}$$

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue (K).

KT : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.g-1).

BT: Constante liée à la chaleur d'adsorption (J.mol-1).

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite **qe = f (ln Ce).**

III.9.Modélisation des cinétiques d'adsorption

Il est nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption des grains d'adsorbant peuvent être mesurées par des techniques microscopiques et des techniques macroscopiques.

Dans les deux cas, les mesures fiables des cinétiques et leurs interprétations ne sont pas souvent évidentes en raison des difficultés expérimentales et de la complexité des phénomènes physiques.

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

a) Les adsorbants de surface homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain ;

b) Les adsorbants de surface hétérogènes à double porosité 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.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption s'effectue selon ces étapes :

- Transfert de masse externe (résistances de surface) : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers ;
- Transfert de masse interne macroporeux : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macro pores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ;
- Transfert de masse internes microporeux : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption);
- Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. D'une façon générale, on peut supposer que la vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent Deux modèles ont été largement utilisées pour décrire la cinétique d'adsorption :

a) Modèle cinétique du premier ordre de Lagergren

Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \qquad \text{(III.8)}$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \qquad \text{(III.9)}$$

Avec **qe** et **q** : quantité d'adsorbat adsorbée sur 1g d'adsorbant **(mg g-1)** à l'équilibre et au cours du temps.

k1 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1 **(min-1)**

b) Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \qquad \text{(III.10)}$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(III.11)}$$

k2 : constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2 (**mg g-1 min-1).** [59]

III.10. Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de connaître des données quelques notions fondamentales sur les phénomènes d'adsorption, avec la citation de quelques types d'adsorption rencontrée, les équations d'isothermes et les propriétés physicochimique correspondantes. Les différents types d'adsorbants avec leurs caractéristiques qui sont directement liés aux phénomènes d'adsorption seront mentionnés dans le chapitre suivant.

L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour L'environnement que pour l'hygiène du travail.

Chapitre IV :

Partie expérimentale

IV.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales, propres à chaque technique d'élimination de ce colorant : L'adsorption sur le biomatériau étudié,

IV-2. Matériels et produit :

matérielle	Définition	Les images	Produit utilisé
Spectroscophotomètre UV	Est un instrument permettant de réaliser une mesure spectrophotométrique un spectromètre, ou spectroscope, est un appareil qui permet d'effectuer une mesure spectrométrique de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre	 Figure IV.1 : spectrophotomètre UV-Visible	Bleu de methylene
PH-mètre	Est un appareil permettant de mesurer le pH d'une solution .il est constitué de deux élément : un boitier électronique qui affiche la valeur du pH et une électrode qui mesure cette valeur.	 Figure IV.2 : photo d'un pH Mètre utilisé	Biomatériaux
Balance	Une balance est un instrument de mesure qui sert à évaluer les masses.	 Figure IV.3 **:** photo de la balance	Eau distille

Agitateur	Est un élément d'une unité de procédé ayant pour but d'assurer l'homogénéisation d'un milieu		Papier filtre
Four de calcination	Les fours a calcination sont des fours industriels employés dans la fabrication de la chaux du ciment ou du plâtre. C'est aussi un appareil de laboratoire visant a réaliser les opérations de calcination	 Figure IV.4 : photo du four de calcination	
Étuve	Est une appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent a température régulée. Les laboratoires d'analyse ou de recherche en sont souvent pourvus	 Figure IV.5 : étuve	

IV.3.analyse physico chimique

IV.3.1. taux d'humidité

Principe

C'est le rapport exprimé en pourcentage de poids de l'eau contenue dans l'adsorbant ou poids de même mâtereau sec L'humidité a été calculée a partir de la relation suivante :

$$\mathbf{H\% = \frac{M_3 - M_2}{M_1} * 100} \qquad \text{(IV.I)}$$

M1= la masse de biomatériaux

M2= la masse de crusse avec la masse de biomatériaux âpre séchage pendant 1h

M3= la masse de crusse avec la masse de biomatériaux avant le séchage

Mode opératoire :

La masse d'environ **0.5g** d'échantillon (séchée a l'air) est pesée sur une Balance analytique. Elle est ensuite étuve a la température de 105°C pendant déférente temps jusqu'à stabilise la messe. Les résultats obtenus sont réunies dans le **Tableau**

Tableau IV.1: le résultat de séchage et pourcentage d'humidité

M_1	M_3	M_2	H
0.5g	31.57 g	31.47g	**8%**

Pour le taux d'humidité que cette valeur signifié que le biomatériaux est bien séché

IV.3.2. Taux de cendre

Il permet de connaitre la part de matière minéral qui entre dans la composition de l'adsorption

Mode opératoire :

On pèse 0.5g d'adsorbant sec et l'introduit dans un creuset à calcination, soit p1 le poids d'adsorbant mais dans le creuset en place en suite le creuset dans un étuve à250°C pendant un heure après refroidissement en pèse un nouveau le creuset .soit p2 le poids des cendre dans le creuset .en exprimé le taux de cendre par l'équation :

%C= (p2/p1)*100

Le taux de cendre le pourcentage indique que le biomatériaux est riche en matière organique (carbone)

IV.3.3. Mesure de PH

Le PH est une notion qui permet le façon commode et précisé de désigné la caractère acide, basique ou neutre d'un solution

IV.4. Dosage par Spectrophotométrie UV – Visible

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique
- Les concentrations doivent être faibles
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

L'absorbance (A) de la solution est calculée à partir de la loi de Beer- Lambert

$$\log \frac{I_0}{I} = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{\lambda,i}.l.c_i = -\log T \qquad \text{(IV.2)}$$

Où :

A : Absorbance

I0 : Intensité du rayon incident

I : Intensité du rayon transmis

l : Epaisseur de la solution traversée (cm)

Ci : Concentration molaire du composé i (mol.L-1)

ελ : Coefficient d'extinction ou d'absorption molaire à la longueur d'onde à laquelle on effectue la mesure. Il dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant

(L.mol-1.cm-1)

λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm)

T : Transmittance.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

Nos solutions de bleu de méthylène ont été dosées par spectrophotométrie UV – Visible.Elles sont analysées à la longueur d'onde maximale ʎmax correspondant au maximum d'absorption du colorant. ʎ max est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorants Les résultats de concentration résiduelle en colorant sont obtenus après établissement d'une courbe d'étalonnage avant chaque analyse. Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leur dosage. Les cuves utilisées pour les mesures d'absorbance sont en verre, rectangulaires et ont une longueur de 1 cm.

IV.4.1. Courbes d'étalonnage

PREPARATION DE LA SOLUTION DU BLEU METHYLENE

Pour préparer une solution de BM, on prend 10mg (BM) et le dilue avec l'eau distillée jusqu'à 1 Litre dans une fiole jaugée **;** les solutions mère de BM ont un pH ajusté 7.05. Après chaque série d'essai, on trace la courbe d'étalonnage : Absorbance (A)=f (concentrations en BM) (voir la figure **A=f (c)**

Les concentrations à l'équilibre (Ce) du BM sont déterminées à partir de l'adsorptionen UV, à la longueur d'onde λ max= 664nm sur un spectromètre.



Figure IV.6 : Préparation des solutions dans les fioles Jaugé

PREPARATION DES SOLUTIONS DILUEES DU BM

A partir des solutions mères déjà préparées des colorants, on prend les quantités suivantes avec précision (0.01.0,008.0,006.0,004.0,002.0,001.0,0008.0,0006.0,0004.0,0002.0,0001

Pour obtenir les volumes des solutions préparées, on utilise l'équation de dilution suivante:

$$C1.V1 = C2.V2 \qquad \text{(IV.3)}$$

et on dilue jusqu'à la marque dans des fioles jaugées de 25ml , pour obtenir la valeur désirée .

C1:concentration de la solution mère (g/l)

V1: volume de la solution mère à prélever

C2: concentration de la solution fille

V2:volume de la solution fille

Les solutions préparées sont ensuite analysées par spectrophotométrie. La droite obtenue par le traçage de l'absorbance versus la concentration s'appelle la courbe d'étalonnage qui

Obéit à la relation de Béer-Lambert.

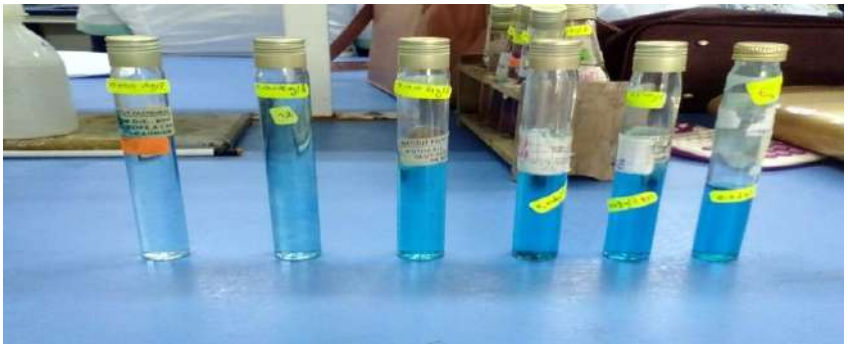


Figure IV.7: Préparation des solutions DILUEES dans les fioles Jaugé

Le courbes d'étalonnage sont représentées sur la figure suivant :

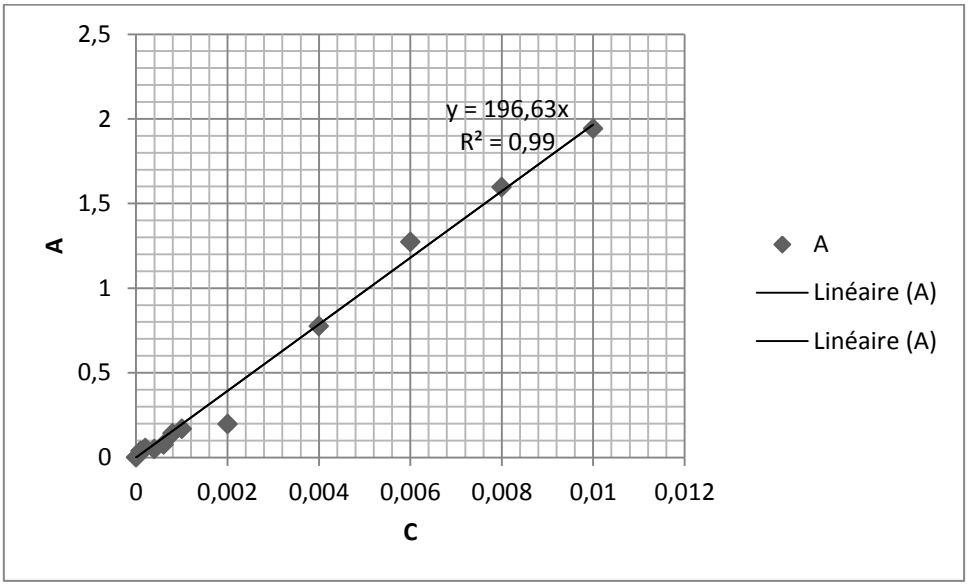


Figure IV.8: courbe étalonnage du bleu méthylène

La régression linéaire de la courbe précédente ainsi les facteurs de corrélation sont les suivants ;

Tableau IV.2: les facteurs de corrélation de la courbe d'étalonnage du bleu méthylène

Colorant	BM
Interception	0
Pente	196.63
R^2	0.99

La loi béer Lambert est bien vérifiée pour les solutions de bleu de méthylène utilisée le rapport de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration est satisfait pour les concentration utilisée

IV.5.influence des paramètres d'adsorption

IV.5.1 Influence du temps de contact

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 .L'adsorption des colorants cationiques du **BM** sur les biomatériaux étudie on a prend 0.05mg de bio adsorbant sont mis en suspension dans des solutions de 25mL du **BM** La série des erlenmeyers est disposée sur une plaque d'agitation multipostes à température ambiante et déférents temps 1h, 2h, 3h, 4h, 5h. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 300t/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe **qads= f(t).**

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit

$$q_{ads} = \frac{C_0 - C_F}{M} \qquad \text{(IV.4)}$$

Où :

qads : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (ml).

C0 et **Ct** : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

M : la masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R.

Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

R : est le pourcentage de la quantité du **BM**

$$\mathbf{R}\circ/\circ = \frac{C_0 - C_f}{C_f} * 100 \qquad \text{(IV.5)}$$

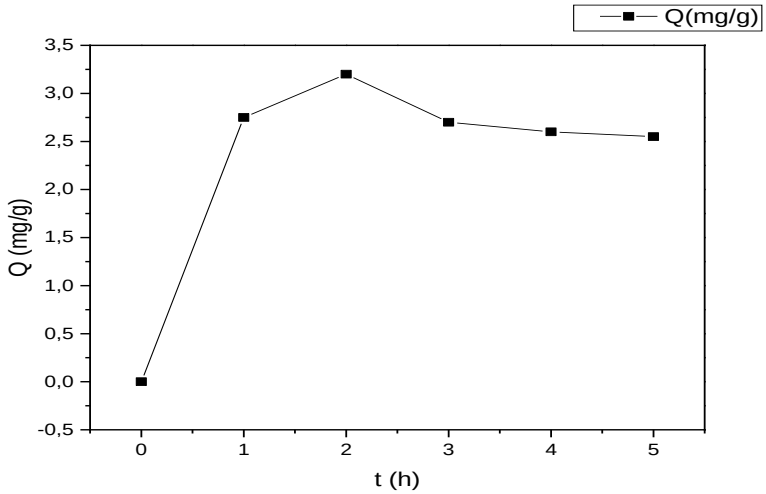


Figure IV.9 : la quantité adsorbe en fonction de temps de contact

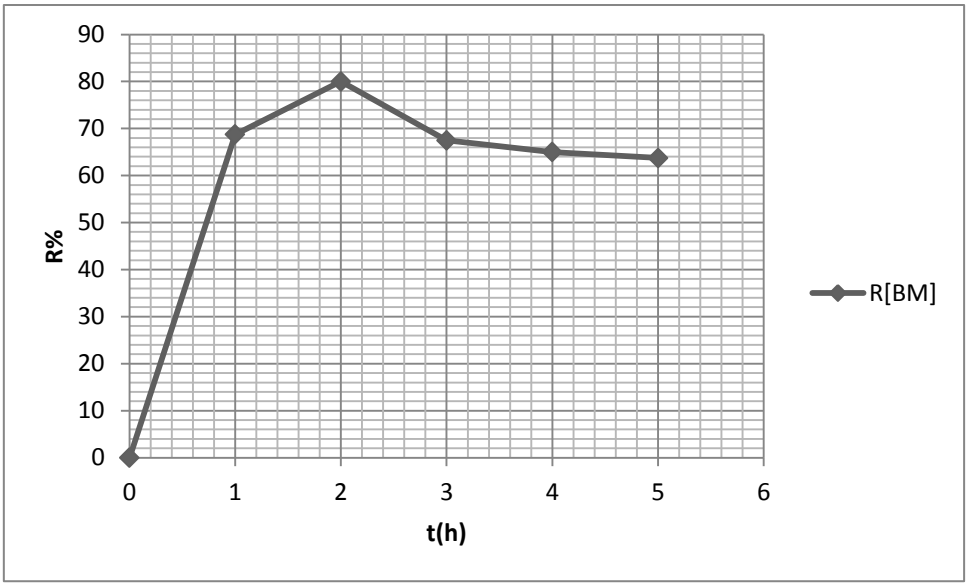


Figure IV.10 :le rendment en fonction temps de contact

Nous remarquons d'après ces expériences que cette quantité Adsorbée **qt** est de 2.75 pour t = 1 h et elle est de 3.2pour t=2h Donc le temps d'équilibre a été atteint en 2h Afin de s'assurer que l'équilibre d'adsorption est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, nous avons fixé la durée de contact bio/BM à 2h pour la suite des tests.

IV.6.2.influence de la concentration de BM

Sur la figure 26, est représenté l'effet de la concentration en BM, sur les quantités

Adsorbées à l'équilibre Fixe la masse de biomatériaux et le temps de contact et varie la concentration de BM comme suivante : 0.01, 0.008,0.006, 0.004,0.002, 0.001.

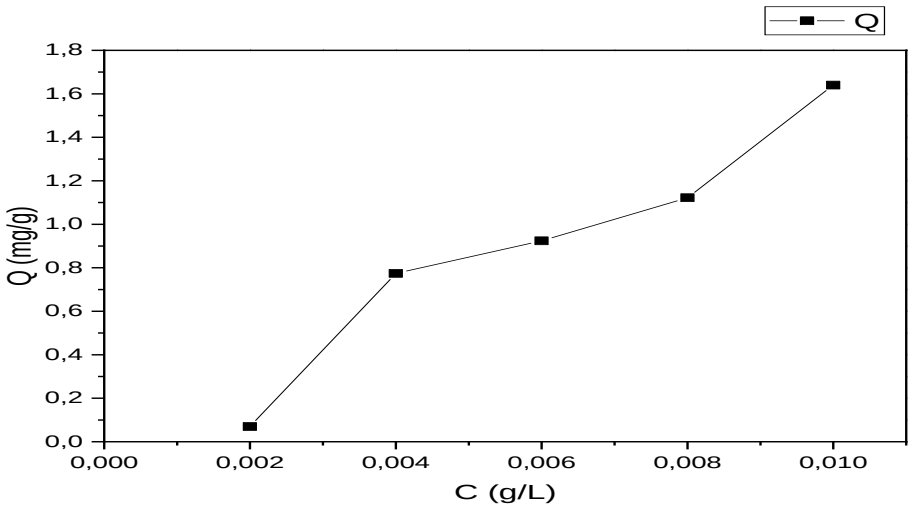


Figure IV.11 : la quantité adsorbée en fonction des concentrations des colorants

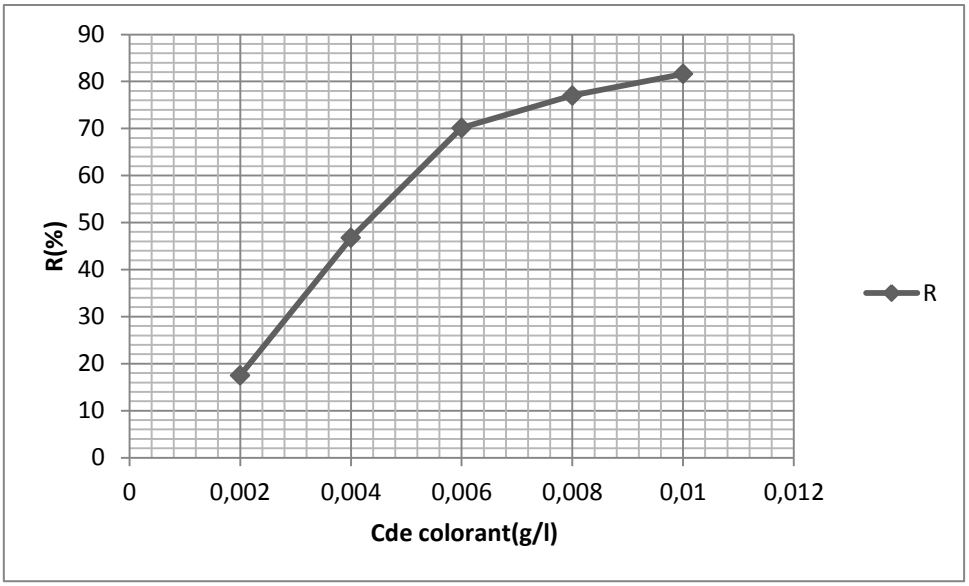


Figure IV.12 : le rendement en fonction des concentrations des colorants

L'analyse de cette figure montre que l'augmentation de la concentration de 20 à 120 mg/L, conduit à l'accroissement des quantités adsorbées. Cette augmentation est due à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide. Il n'Ya pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées. Donc le taux de saturation n'est pas encore atteint et que le biomatériaux pourrait adsorber des quantités de BM plus Importantes, il aurait fallu augmenter les concentrations pour déterminer le seuil de saturation.

IV.6.3.Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière, elle a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption. L'effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre est représenté sur la figure

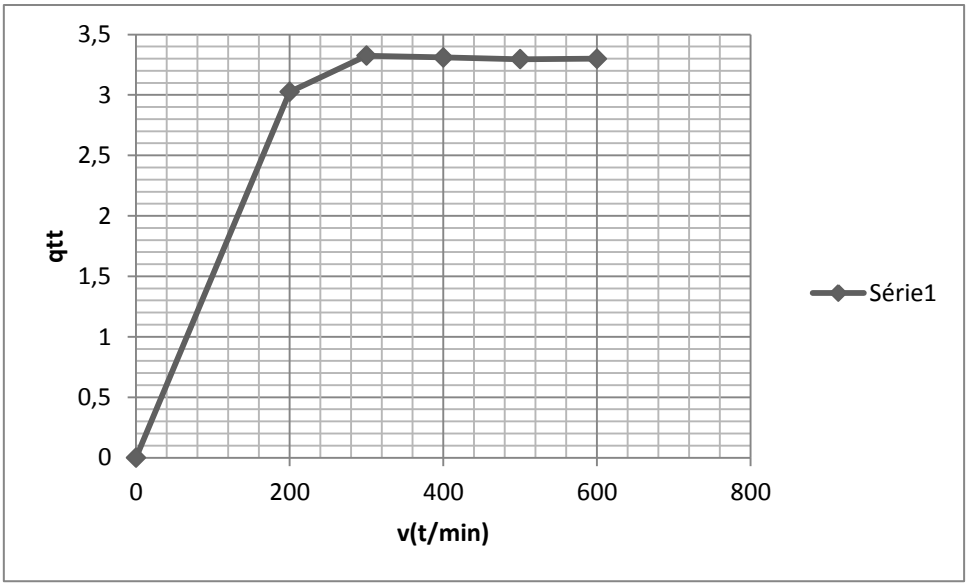


Figure IV.13 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de BM.

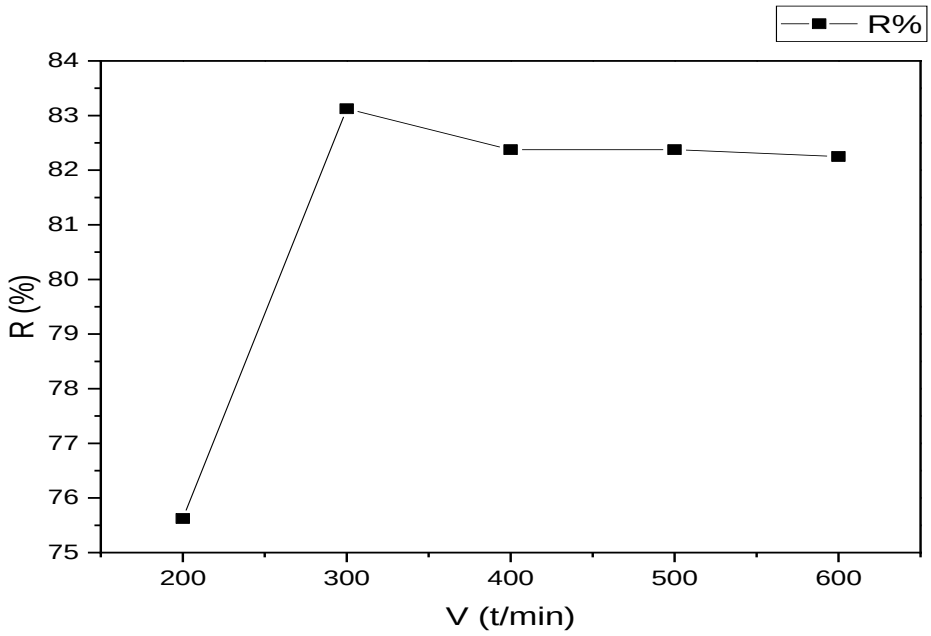


Figure IV.14 : le rendement en fonction de vitesse d'agitation

Les résultats obtenus, ont montré, que la variation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet important sur le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène

IV. 5.4.I nfluence de la concentration de la suspension de biomatériaux

Les résultats de l'étude de l'influence de la concentration de la suspension de biomatériaux

sur l'adsorption de BM, sont représentés sur la figure 30

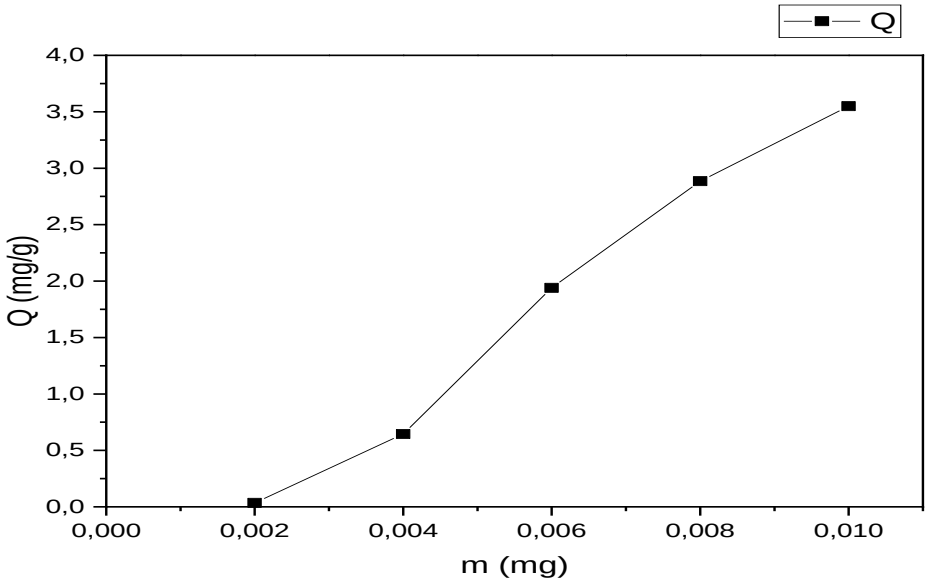


Figure IV.15 : la quantete adsorbe en fonction de consentration de biomaterieux.

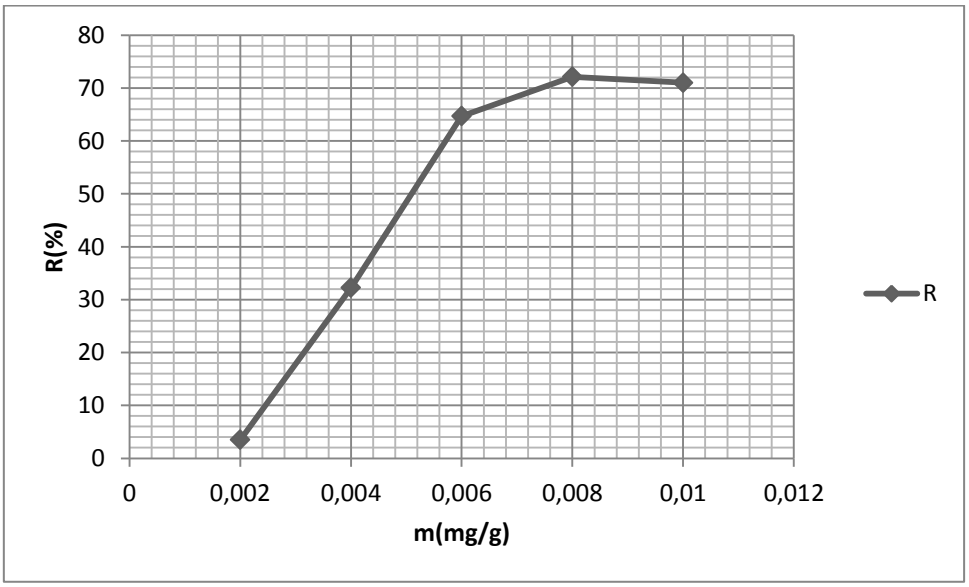


Figure IV.16 : le rendement en fonction de consentration de biomaterieux.

Les résultats obtenus ont montré que :

- La quantité adsorbe de **BM**, augmente avec l'accroissement de la concentration en Biomatériaux,

IV.5.5. Influence de la température

Cette étude est réalisée dans le but d'étudier l'influence de la température sur la quantité de bleu de méthylène adsorbé.

Nous avons utilisé dans notre travail les températures suivantes : 20.40.60.80.100 0 C.

L'étude de l'influence de la température, sur la quantité de BM adsorbée, est représentée sur la figure 32

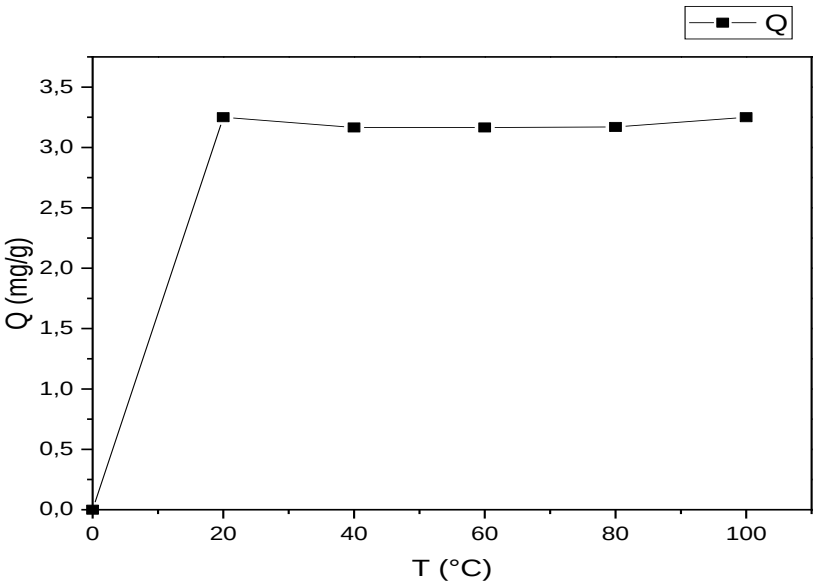


Figure IV.17 :la quantete adsorbe en fonction de temperature

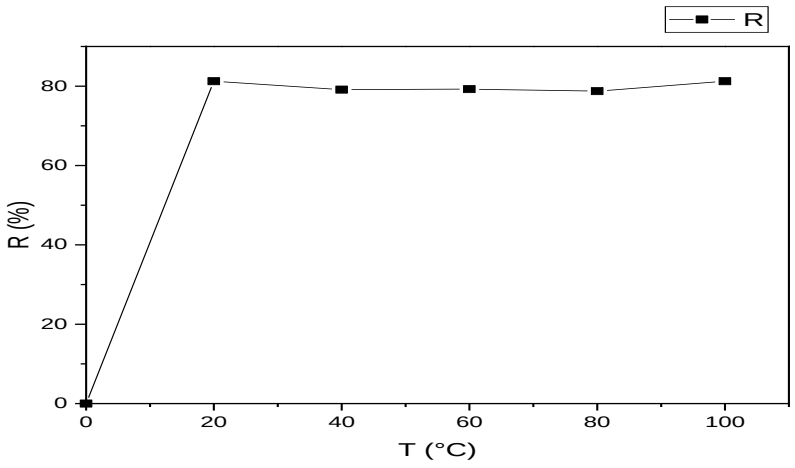


Figure IV.18 **:** le rendment en fonction de temperature

Les résultats, obtenus dans la figure 32.33, montrent que la température n'a pas d'effet important sur l'adsorption de BM.

IV.6. Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire pour un système d'adsorbat-adsorbant donné. Elles sont obtenues à partir d'une représentation graphique de qe en fonction de Ce et sont respectivement la quantité d'adsorbat fixée et sa concentration à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure 34 L'observation de la figure , montre que l'isotherme d'adsorption obtenue est de types, ce qui est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules de solvant et celles du soluté pour L'occupation des sites d'adsorption.

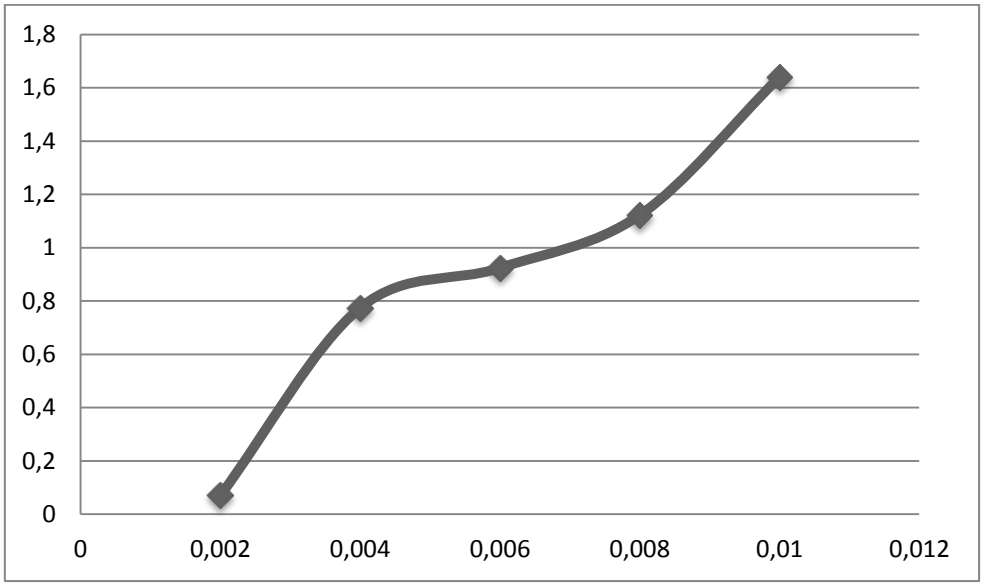


Figure IV.19: l'isotherme d'adsorption de BM

IV.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous traitons dans cette partie la modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le biomatériaux, par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

IV.7.1. Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire **(Ce/qe = f (Ce),** est représentée sur la figure Les résultats de la transformée de Langmuir, ont montré une bonne linéarité. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de

déterminer respectivement qm et KL, sont consignées les valeurs du paramètre RL de Langmuir appelé paramètre d'équilibre (dit aussi facteur de séparation), défini par McKay et Coll en 1989 par la relation 2 :

$$RL = 1/1+K_l C \qquad \text{(IV6)}$$

Tableau IV.3 : Modelé de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Biomatériaux

(C/Q)	0.00093	0.00052	0.00099	0.00109	0.00116
(Ce)	0.0025	0.0016	0.0026	0.0028	**0.0029**

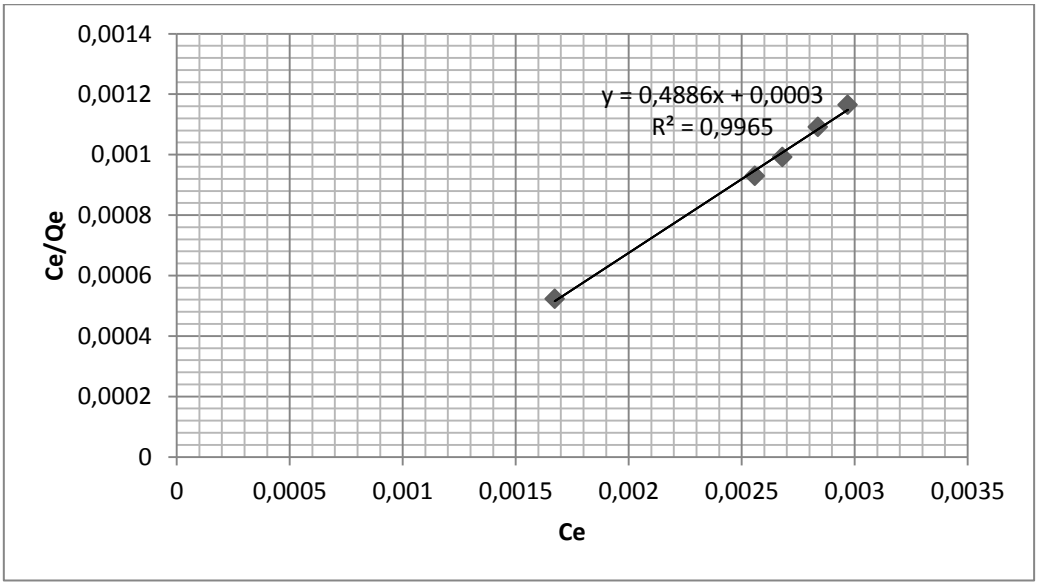


Figure IV.20: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

On constate que la valeur du coefficient de corrélation linéaire de la courbe de la figure35 est égale a R^2=0,99 ce qui indique que les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur biomatériaux obéissent au modelé de Langmuir. Les valeurs des constantes calculées selon le modèle de Langmuir

qmax =2.046 mg/g **K= 1.629*10^3** L.mg-1

IV.7.2. Model de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, appliqué aux Résultats expérimentaux d'adsorption du bleu de méthylène par le biomatériaux est représenté sur **la figure (36)**. La courbe obtenue, en portant **ln(Qe)** en fonction de **ln(Ce)** n'est pas linéaire. Conséquent, l'adsorption de **BM** par le myrte n'obéit pas au modèle de Freundlich

Tableau IV.4: Modelé de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Biomatériaux

Ln(Qe)	**1.011**	**1.163**	**0.993**	**0.955**	**0.936**
Ln(Ce)	-5,9684	-6,3930	-5.9218	-5.8647	**-5.8191**

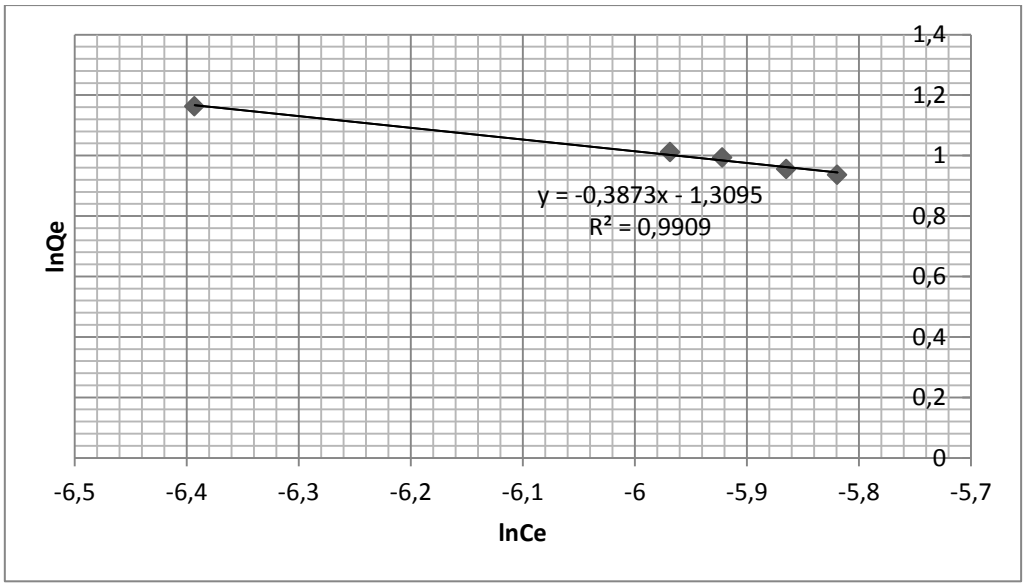


Figure IV.21: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

IV.7.3. Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme potentielle c'est-à-dire en Portant **(qe)** en fonction de**(ln Ce),** est représenté sur la figure 37. Nous remarquons que l'adsorption du bleu de méthylène par le biomatériau ne pas obéit modèle de tamkin.

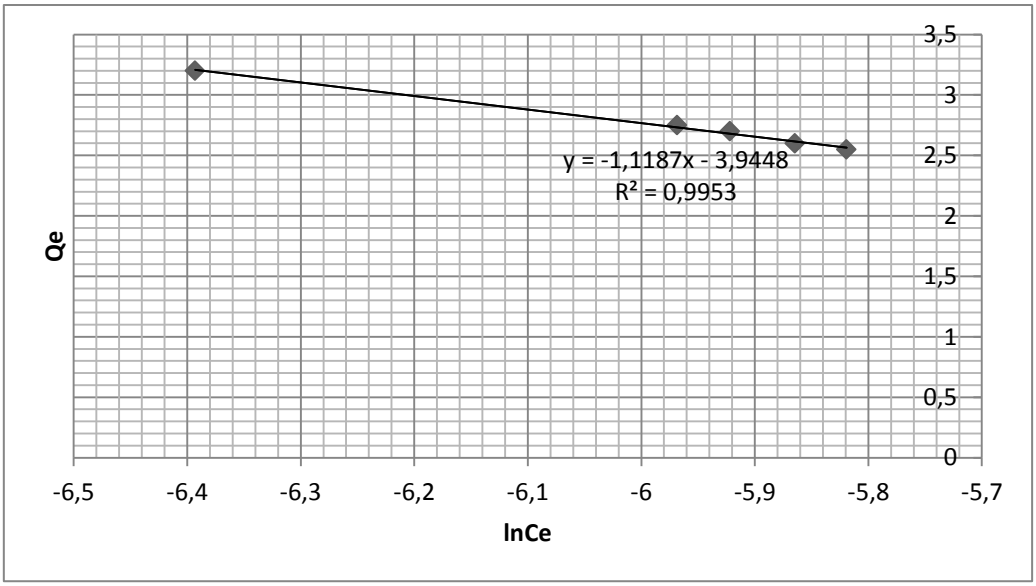


Figure IV.22: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de tamkin

Il ressort de ces résultats, que pour l'adsorption de **BM**, ce sont les modèles de Langmuir qui sont le mieux adapté.

IV.8.Modèles cinétiques

Pour connaître le mécanisme limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. deux modèles dont le premier ordre, le second ordre et ont été appliqués dans cette étude. L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun. Le coefficient de corrélation (R2) des droites de régression a été déterminé afin de vérifier la validité des modèles.

IV.8.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

L'étude a porté sur la variation de $\mathbf{ln(q_e - q_t)}$ en fonction du temps (**t**). Nos résultats sont représentés sur la figure 38. Les points de ces courbes, ne sont pas linéaires, par conséquent, la cinétique d'adsorption de **BM** par le biomatériaux, n'est pas de premier ordre.

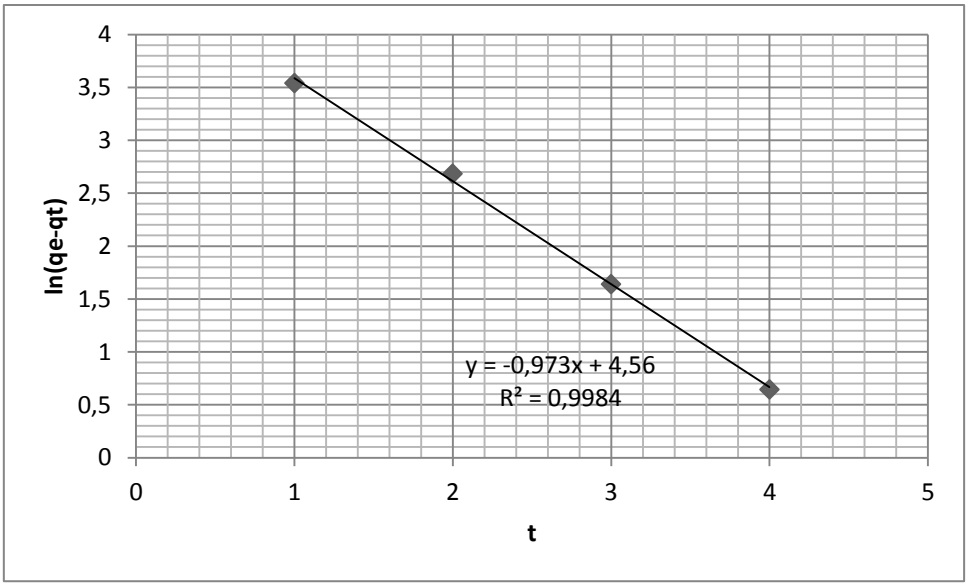


Figure IV.23: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de premier Ordre

IV.8.2. Modèle cinétique de second ordre

L'étude de la cinétique de second ordre a porté sur la variation de (**t/qt**) en fonction du temps. Les résultats obtenus, sont représentés sur la figure (39). Il est à noter que l'ensemble des courbes (**t/qt)** en fonction du temps obtenues, sont des droites. Les pentes de ces dernières ont permis de déduire les constantes de vitesse **(K2)** du modèle cinétique de second ordre.

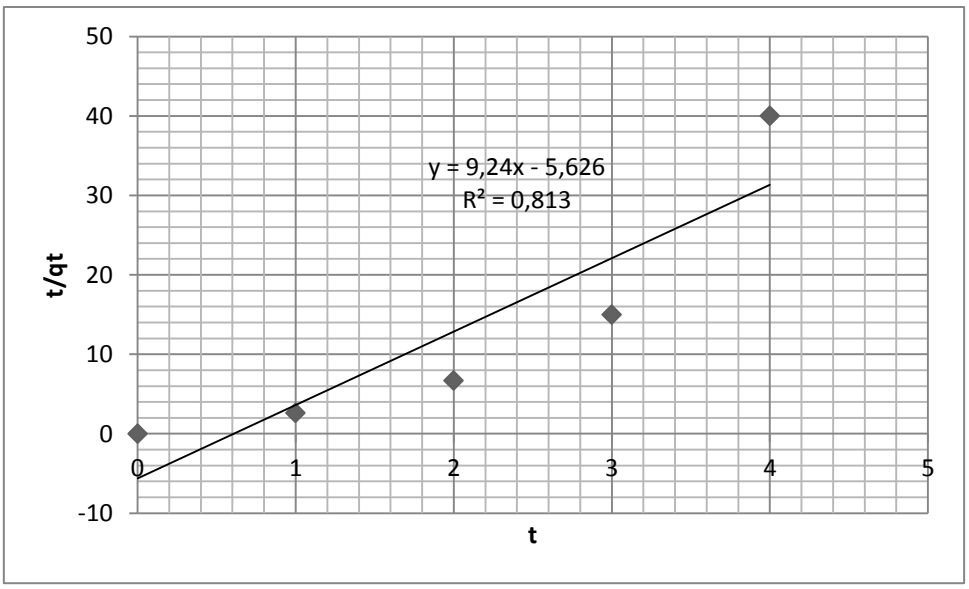


Figure IV.24: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second Ordre

Nous remarquons que le modèle de première ordre donne une excellente description de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le biomatériaux puisque les coefficients de corrélation sont très proches de un.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail, a porté sur des mécanismes de l'adsorption du (BM) sur un biomatériau loca - L'étude de la caractérisation physico chimique effectuée sur le biomatériau par différentes méthodes d'analyses a montré que ce dernier a un taux d'humidité faible et un taux de cendres élevé

- L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du BM, sur le biomatériau a montré que :

-la quantité de colorant adsorbé augmente avec l'accroissement de sa concentration, Le taux d'élimination du BM, augmente avec l'accroissement de la concentration en biomatériau,

-la vitesse d'adsorption est très rapide au début du processus d'adsorption (environ 2h) et devient de plus en plus lente à l'approche de la saturation

- la variation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet important sur l'adsorption du bleu de méthylène

-le traitement des valeurs expérimentales pour les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation hautement significatif pour le modèle du premier ordre

L'isotherme d'adsorption de BM, par le biomatériau est de type S, ce qui montre que les molécules de bleu de méthylène, s'adsorbent en position horizontale (plat)

- l'application des modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich et Langmuir a montré que : l'adsorption du bleu de méthylène sur le biomatériau se rapproche plus des modèles de Langmuir qui donnent les meilleures corrélations avec les résultats expérimentaux avec des valeurs des coefficients de corrélation qui sont toutes proches de 1 et exprime mieux le type d'adsorption ;les molécules du colorant-colorant, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du bioadsorbant

D'une façon globale, l'adsorption du bleu de méthylène sur le biomatériau, a donné des résultats satisfaisants. Il peut être utilisé pour la dépollution des eaux chargées en colorants cationiques.

En guise de perspectives, nous proposons l'utilisation de cet adsorbant sur d'autres types de colorants (anioniques et neutres) et de prévoir d'autres traitements capables d'améliorer sa capacité d'adsorption.

Références bibiographiques

[1] M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Yediler, A. Kettrup, Dyes and Pigm. 53 (2002) 93-99.

[2] c.ayral.elimination de polluants aromatique par oxydation catalytique sur charbon actif these sur paul sabutier toulouse(2005)

[3] V. LOIZEAU, “Prise en compte d’un modelé de sol multicouches pour la simulation multi-milieux a l’échelle européenne des polluants organiques persistants,” Thèse Dr. en Sci. Tech. L’environnement, l’Université Paris-Est, 2014

[4] Bertrand SANCEY, Thèse de Doctorat de l’université DE FRANCHE-COMTÉ
Spécialité : Sciences de la Vie et de l’Environnement - Label européen École Doctorale Homme - Environnement – Santé Développement de la bio-adsorption pour décontaminer
des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental
.[5] SALMI Djaafar, Mémoire de Master, THEME Application de l’électroflottation-électrocoagulation pour l’élimination d’un colorant textile. Cas du Bleu d’indanthrène RS université de Bouira, (2018).

[6] Bertrand SANCEY, THÈSE DOCTEUR DE L’UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ
Spécialité : Sciences de la Vie et de l’Environnement - Label européen École Doctorale Homme - Environnement – Santé Développement de la bio-adsorption pour décontaminer
des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental
[7] B. Benkaddour., Contribution à l’étude de la contamination des eaux et des sédiments de l’Oued Cheliff (Algérie), UNIVERSITÉ DE MOSTAGANEM, (2019)

[8] S. Hammami, (2008), Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l’Université Paris-Est et Tunis El Manar.

[9] E.Errais, , Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg. (2011)

[10] Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M., 2008, Adsorption de colorant metallifere par les fibres de Posidonia oceanica. (Use of posidonia oceanica fibers in textile dye). Journal of Environmental Engineering and Science, 7, 645-650.

[11]Golka, K., Kopps, S., Myslak, Z. W. 2004 Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavaibility. Toxicology Letters, 151, 203-210. memoire majister en chimie, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE,presente par Mr lamri NAIDJA.

[12]Pagga, U., Taegar, K., 1994, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge.

[13] Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2002, From an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncorb and barley husk. Environment International, 28, 29-33.memoire majister en chimie, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE,

[14] Lefustec, M. 1979, Technologie des matières et industries textiles. Eyrolles, Paris.

[15] Guiza, S., Bagane, M. 2013, Étude cinétique de l'adsorption du rouge de congo sur une bentonite, mémoire magister en chimie, UNIVERSITE de Mostaganem,

[16] M KARKMAZ ,E.PUZENAT, C.Guilard, J.M HERMMAN ,(photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth mineralization of the azo group to nitrogene) applied catalysis B: Environnemental 51, 2004,183,194.traitments de colorants azoique et anthraquinonique par procédé d'oxydation avancée(POA) these cotutelle Universite de Lille

[17] N. BARKA, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturelle et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté. Thèse de Doctorat en sciences en Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués. Université Ibn Zohr Agadir," 2008.

[18] Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Aît ichou, Y. 2008, Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. J. Hazard. Mater. 152, 1054-1059.

[19] Tahir, H., Sultan, M., Jahanzeb, Q., 2008, Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents Ulva lactuca and Sargassum. African Journal of Biotechnology, 7, 2649-2655.

[20] J. Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauewelearts,

Malone S.A. Edition (1986).

[21]Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : A review. Bioresource technology, 97, 1061-1085..

[22] Mahalakshmi, K., S. Suja, K. Yazhini, S. Mathiya and G.J. Kalaivani, 2014. A Novel Approach to Investigate Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solutions Using Peels of Annona squamosa. Iranica. Journal of Energy and Environment, 5(2), 113-123.

[23] J.J. Donzé, Colorants textiles,© Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physicochimiques, Editeur Encyclopædia universalis France ,K 350 – 2, K 350 – 6, 10 janv1988.

[24] Ben Mansour, H., Boughzala, O., Dridi D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R. 2011, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Journal of Water Science, 24, 209-238.

[25] M. Lecomte, Bleu Azur, Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B, rue des Peupliers), 10, B-6840 NEUFCHATEAU.

[26] http://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne, le22 janvier 2012 à 06:00

[27] http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/labospc/IMG/pdf/bleu-methylene.pdf, Fiche de Données de Sécurité Selon Directive 2001/58/CE, 121170 Bleu de Méthylène (C.I. 52015) PA.

[28] http://www.aquabase.org/articles/html.php3/bleumethylene=612.html, Par massv83, le Samedi 15 Janvier 2005 (mis à jour le Mercredi 14 Février 2007 13:34).

[29] B.Bestani a, N.Benderdouche a, B.Benstaali b , M .Belhakem a, Addou a,"Metylene blue and iondine adsorption onto an activated desert plant ", Bioresource Technologie ,2008, 99:8441-8444.

[30] P. Velmurugan, V. Rathina kumar, G. Dhinakaran, Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, Int. J.Environ.SCi.1 (2011) 1492- 1503. 134

[31] F.Yuzhu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. Bioresour. Technol.79 (2001) 251-262.

[32] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A, CRC Press (1994). Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes These doctorat l'Université de Lorraine

[33] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal

from textile effluent, JSDC. 114 (1998) 38-41.

[34] P. Cooper, Color in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes. Thèse doctorat l'Université de Lorraine.

[35] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges, Th : Chim, Virginia polytechnic Institute and state University, (1992)

[36] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405-404

[37] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, Mutation research (506/507). (2002) 55-63.

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

[39] Santé Canada, Sous Produits de Chloration et de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999)

[40] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, Risques pour la santé liés à la consommation de sousproduits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. Maladies chroniques au Canada. 19(3) (1998) 103-115.

[41] 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; 1 (2000). [42] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes. Pigm. 54 (2002) 67-78.

[43] C. Manole Creangã, Procédé AD-OX d"élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).

[44] I. Martinelli, Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire, Thèse de doctorat,

Institut National des Sciences appliquées de Lyon (1999).

[45] C. Manole Creangã, Procédé AD-OX d‟élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).

[46] M. Bagane, Elimination d‟un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption,] Elimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte Mémoire de Master Université A. MIRA – Béjaïa 2016/2017

[47] A. Talidi, Etude de l‟élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat, (2006).

[48] I. I. Salam, T. J. Bandoz, Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, J. Colloid Interface Sci. 264 (2005) 37-312.

[49] Ann. Chim. Sci. Paris. 25 (2000) 615-625.

[50] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure and Appl Chem. 57 (1985)

[51] M. DOUADI and A. MEDAKENE, "Etude de l‟adsorption d‟une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif," Mémoire Master en Génie des Procédés, Option Ingénierie du Gaz Nat. Univ. Kasdi Merbah Ouargla, p. 64, 2017.

[52]. A. BENARIMA and M. R. KOUADRI, "Préparation et caractérisation d‟un charbon actif à partir de coquilles d‟oeufs," Mémoire Master en Génie des Procédés, Spécialité Génie Chim. Univ. Kasdi Merbah Ouargla, p. 59, 2017.

[53]] J. Reungoat, Etude d‟un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l‟ozone, Application au traitement d‟effluents aqueux industriels, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2007).

[54] Cinétique d‟adsorption des contaminations de l'eau blanche sur les fines mémoire présenté à l‟université du québec à trois-riviéres

[55] Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate these doctorat de université de Toulouse

[56] M.O.S.O. Kankou, Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie- étude en laboratoire du comportement de deux pesticides, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2004).

[57] R.E.Treybal, Mass transfert operation, Mcgraw-Hill Book Compagny, Third Edition (1981).

[58] C.E. Chitour, Physico-Chimie des surfaces, 2ème Edition OPU (2004) 490.

[59] I. Merzouk Trifi. (2012), Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée Thèse de Doctorat en cotutelle Université de Rouen.