الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DR. YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département du Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'Études

Présenté pour l'obtention du Diplôme
de Master en Génie des Procédés

Option : *Pollution Chimique Et Gestion Environnemental*

THEME

Adsorption des colorants sur la paille de blé et bentonites : étude et modélisation

Proposé et dirigé par,

Mme. S.REBOUH BOUHEDDA

Préparé et présenté par,

Melle. LACHENANI Faiza

Melle. YKRELEF Hadjer

Remerciements

Tout d'abord on rend grâce à Allah, le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du hall technologique de l'Université Yahia Fares de Médéa, sous la direction de Mme. S. REBOUH-BOUHEDDA.

Nous tenons à remercier vivement Madame S. REBOUH-BOUHEDDA, maître assistant chargée de cours à l'Université de Médéa, qui a acceptée de nous encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui nous exprimons nos profondes gratitudes pour son suivi constant et ses conseils dont elle nous a fait part au cours de ce travail.

Nous somme très sensible à l'honneur que nous fait les membres de jury, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à notre soutenance.

Nous remercions sincèrement Monsieur M. NEDJIOUI, Docteur à l'Université de Médéa, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider ce jury.

Nos remerciements vont à nos enseignants qui ont contribué à la réussite de notre cursus.

Un merci tout particulier, du fond du cœur à nos amis en 2ème année master Génie des procédés, option : pollution chimique et gestion environnemental. Promotion 2015 pour les moments agréables que nous avons passé ensemble durant cette année.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail tous d'abord à :

Mon Islam,

Mon prophète Mohamed «صلى الله عليه وسلم»,

Et ma très chère Algérie.

A mes très chers parents qui m'ont soutenu et encouragé durant toute la période de mes études et à qui je souhaite une longue et heureuse vie, que dieu les protège et me donne la force pour que je puisse leurs rendre un petit peu de leurs bien faits malgré que je ne peux jamais arriver à faire ça.

A ma très chère sœur Asmaa.

A mes très chers frères Amine, Hichem et Houssem.

A mes très chères sœurs Karima, Dalila, Assia, Aicha .

A mes très chers frères Bilal, Chouaib, Mohamed, Ayoub

Une spéciale dédicace à Abd Kader, Hamza et mes neuveux ***Sifo, Rihab, Rayen Amir, Wissel, Malek et Akrem.***

A toutes les familles YEKRELLEF et LACHENANI.

Et enfin, à tous ceux qui m'aiment…

Hadjer et Faiza.

ملخص:

في هذا العمل، قمنا بدراسة امتزاز لونين عضويين (أزرق المثيلين والمثيل البرتقالي) على قش القمح والبنتونيت. خضع قش القمح إلى علاجات تفعيلية كيميائية من أجل تحسين قدرة امتصاصه.

من جهة أخرى قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل التجريبية : التركيز الأولي, درجة الحموضة و درجة الحرارة على عملية الامتزاز.كما قمنا بتحديد أيسوثرم الامتزاز و دراسة النموذجين التجريبيين لـ:**لنجمير** و **فراندليش** لفهم آلية الامتزاز.بالإضافة إلى ذلك ،تم حساب العوامل الحركية والحرارية لهذه العملية.

أخيرا تم إجراء دراسة مقارنة بين قش القمح و البنتونيت.

كلمات مفتاحيه: امتزاز، قش القمح، بنتونيت، أزرق الميثيلين، مثيل برتقالي، نمذجة.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur la paille de blé et sur la bentonite. La paille de blé a subi des traitements d'activation chimique pour améliorer son pouvoir d'adsorption. D'autre part, l'influence des paramètres opératoires tels que : la température, le pH, la concentration initiale a été explorée. L'isotherme d'adsorption a été établie et les modèles empiriques de Langmuir et de Freundlich ont été aussi utilisés pour comprendre le mécanisme d'adsorption. En outre, les paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été calculés. Enfin une étude comparative entre la paille de blé et la bentonite a été effectuée.

Mots clés : Adsorption, paille de blé, bentonite, bleu de méthylène, méthyle orange, modélisation.

Abstract:

In this work, we have studied the adsorption of methylene blue and methyl orange on wheat straw and bentonite. Wheat straw has undergone chemical activation treatments to improve its adsorption capacity.On the other hand, the influence of operating parameters such as: temperature, pH, initial concentration was explored.The adsorption isotherm was established and empirical models: Langmuir and Freundlich were also used to understand the adsorption mechanism.In addition, the kinetic and thermodynamic parameters were calculated. Finally, a comparative study between wheat straw and bentonite has been conducted.

Keywords: Adsorption, wheat straw, bentonite, methylene blue, methyl orange, modeling.

Liste des figures

Chapitre I : Pollution Et Colorants

Figure I.1: Colorant Azoïque…… 13
Figure I.2: Colorant Anthraquinonique…….. 13
Figure I.3: Colorant Triphénylméthane…….. 14
Figure I.4: Colorant Diphénylamine…… 14
Figure I.5: Colorant Polyméthiniques…….. 14
Figure I.6: Colorant Phtalocyanines…… 15
Figure I.7: Colorant Indigoïde…… 15
Figure I.8: Colorant Xanthènes…… 16
Figure I.9: Colorant Nitrés et Nitrosé…….. 16
Figure I.10: Colorant Direct…….. 17
Figure I.11: Colorant a Mordant…….. 18
Figure I.12: Colorant de Cuve…… 18
Figure I.13: La préparation du Bleu de Méthylène…… 20
Figure I.14 : Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques… 23

Chapitre II : Méthodes de Traitement des Effluents

Figure II.1 : Phénomène d'adsorption…… 30

Chapitre III : Valorisation Des Adsorbants Naturels

Figure III.1 : Schéma d'une coupe longitudinale (à gauche) et photographie d'une coupe radiale au microscope optique polarise d'une paille de blé…… 41
Figure III.3 : Couche tétraédrique…….. 46
Figure III.4 : Couche octaédrique…….. 46
Figure III.5 : Schéma du feuillet 1/1…….. 47
Figure III.6 : Schéma du feuillet 2/1…….. 47
Figure III.7 : Texture des argiles……... 47
Figure III.8 : Kaolin d'Arvor d'après Fourati (1999)…….. 48
Figure III.9 : Structure de l'Illite…… 49
Figure III.10: Structure de la montmorillonite…….. 49
Figure III.11 : Clichés pris au MEB de la structure de la montmorillonite……... 50
Figure III.12 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets……..... 51
Figure III.13 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectites.... 51

Chapitre IV : Méthodologie et Résultats Expérimentaux

Figure IV.1: Méthyle orange…….. 58

Figure IV.2: Bleu de méthylène……... 58

Figure IV.3: Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le méthyle orange…… 59

Figure IV.4: Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le bleu de méthylène……... 59

Figure IV.5: Structure fibrique de la paille de blé…… 62

Figure IV.6: La bentonite de Maghnia……... 63

Figure IV.7: La poudre de la paille de blé……. 64

Figure I.8: La fibre de la paille de blé…… 64

Figure IV.9: Spectre FTIR de la paille non traitée……... 65

Figure IV.10: Spectre FTIR de paille traitée avec H_2SO_4…… 65

Figure IV.11: Spectre FTIR de la paille traitée avec $Ca(OH)_2$……..... 66

Figure IV.12: Cinétique d'adsorption du méthyle orange sur les différentes formes de la paille…..……. 67

Figure IV.13: Cinétique d'adsorption du bleu de méthyle sur les différentes formes de la paille…..……. 67

Figure IV.14: Cinétique d'adsorption du méthyle orange et bleu de méthylène sur la bentonite…..……. 67

Figure IV.15 : Bleu de méthylène avant et après adsorption……... 68

Figure IV.16 : Méthyle orange avant et après adsorption…… 68

Figure IV.17 : Présentation du pseudo premier ordre sur la cinétique d'absorption du méthyle orange... 70

Figure IV.18: Présentation du pseudo premier ordre sur la cinétique d'absorption du bleu de méthylène…….. 70

Figure IV.19: Présentation du pseudo second ordre sur la cinétique d'absorption du méthyle orange…. 71

Figure IV.20 : Présentation du pseudo second ordre sur la cinétique d'absorption du bleu de méthylène…….. 72

Figure IV.21 : Influence de la concentration initiale de colorant (méthyle orange) en solution…….. 73

Figure IV.22 : Influence de la concentration initiale de colorant (bleu de méthylène) en solution……. 73

Figure IV.23 : Influence de la concentration initiale de colorant en solution……... 74

Figure IV.24 : Influence du pH initiale de solution (méthyle orange)…… 74

Figure IV.25 : Influence du pH initiale de solution (bleu de méthylène)……... 75

Figure IV.26 : Influence du pH initiale de solution……... 75

Figure IV.27 : Effet de température sur l'adsorption du méthyle orange…….. 76

Figure IV.28 : Effet de température sur l'adsorption du bleu de méthylène…… 76

Figure IV.29 : Effet de température sur l'adsorption du bleu de méthylène et méthyle orange par bentonite……... 77

Figure IV.30: Evolution de ln k_d en fonction de 1/ T concernant le bleu de méthylène…… 78

Figure IV. 31: Evolution de ln k_d en fonction de 1/ T concernant le méthyle orange…… 79

Figure IV.32 : Cinétique d'adsorption du méthyle orange et bleu de méthylène par la fibre…..……... 80

Figure IV.33 : Spectre FTIR de la paille non traitée après l'adsorption du bleu de méthylène……... 80

Figure IV.34 : Spectre FTIR de la paille traitée avec H_2SO_4 après l'adsorption du bleu de méthylène…. 81

Figure IV.35 : Spectre FTIR de la paille traitée avec $Ca(OH)_2$ après l'adsorption du bleu de méthylène…….. 81

Figure IV.36 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange par la paille non traitée……. 82

Figure IV.37 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange par la paille traitée avec H_2SO_4…… 82

Figure IV.38 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange par la paille traitée avec $Ca(OH)_2$…… 83

Figure IV.39 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange par la bentonite…….. 83

Figure IV.40 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la paille non traitée……..... 84

Figure IV.41 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée avec H_2SO_4……... 84

Figure IV.42 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée avec $Ca(OH)_2$……... 84

Figure IV.43 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite……. 85

Figure IV.44 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille non traitée……. 86

Figure IV.45 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée avec H_2SO_4…… 86

Figure IV.46 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée avec $Ca(OH)_2$…… 87

Figure IV.47 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la bentonite….. 87

Figure IV.48 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille non traitée……. 87

Figure IV.49 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée avec H_2SO_4…… 88

Figure IV.50 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée avec $Ca(OH)_2$…… 88

Figure IV.51 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite... 89

Figure IV.52 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille non traitée……. 89

Figure IV.53 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée par H_2SO_4…….. 90

Figure IV.54 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée par $Ca(OH)_2$……. 90

Figure IV.55 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la bentonite… 90

Figure IV.56 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille non traitée……. 91

Figure IV.57 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée par H_2SO_4…….. 91

Figure IV.58 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée par $Ca(OH)_2$……. 91

Figure IV.59 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite..... 92

Figure IV.60 : Quantité de colorant (bleu de méthylène) adsorbé pour les différents adsorbants utilisés.. 93

Figure IV.61 : Quantité de colorant (méthyle orange) adsorbé pour les différents adsorbants utilisés….. 94

Liste des tableaux

Chapitre I : Pollution Et Colorants

Tableau I.1:Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante… 11

Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène……. 21

Tableau I.3: Propriétés cristallines du bleu de méthylène…….. 21

Tableau I.4: Propriétés physico-chimiques du méthyle orange ……. 23

Chapitre II : Méthodes de Traitement des Effluents

Tableau. II. 1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique…….. 31

Chapitre III : Valorisation des Déchets Naturels Comme Adsorbants

Tableau III.1 : Caractéristiques anatomiques des pailles de blé…… 42

Tableau III.2 : Composition chimique de pailles de blé de différentes origines…….. 42

Tableau III.3 : Composition en sucres simples de la paille……. 43

Tableau III.4 : Synthétise et compare les caractéristiques de ces trois argiles……. 50

Tableau III.5 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux…… 52

Chapitre IV : Méthodologie et Résultats expérimentaux

Tableau I.1 : Valeur de λ_{max} des différents colorants utilisés…….. 58

Tableau I.2: Valeurs d'absorbance = f (C) à λmax = 512 nm pour le Méthyle orange……... 58

Tableau I.3 : Valeurs d'absorbance = f (C) à λmax = 440 nm pour le bleu Méthylène……... 59

Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimique de la bentonite de Maghnia……. 63

Tableau I.5 : Composition chimique de la bentonite de Maghnia……..... 63

Tableau IV.6: Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre…… 71

Tableau IV.7: Paramètres cinétiques du pseudo second ordre…….. 72

Tableau IV.8: Valeurs du coefficient de distribution par rapport à différentes températures pour le bleu de méthylène…… 78

Tableau IV.9: Valeurs du coefficient de distribution par rapport à différentes températures pour le méthyle orange…… 78

Tableau IV.10: Paramètres thermodynamiques à différentes températures…… 79

Tableau IV.11 : Paramètres de Langmuir et Freundlich concernant la paille de blé……..... 92

Tableau IV.12 : Paramètres de Langmuir et Freundlich concernant la bentonite…….. 92

Nomenclatures

Lettres latines

Notations	Signification	Unité
A	Constante déterminée empiriquement	
a	Surface spécifique	m^2/kg
b	Paramètre de Langmuir	l/mg
C_0	Concentration initiale du soluté adsorbat	mg/l
C_e	Concentration du métal	mg/l
Cs	Concentration de saturation	mg/l
C.E.C	Capacité d'échange cationique	meq/100g
DL50	La dose létale médiane	$mg.Kg^{-1}$
E	Energie d'adsorption	Kcal/mol
K0	Constante d'équilibre	
K_1	Constante de vitesse de sorption	min^{-1}
kd	Coefficient de distribution du soluté	l/g
m	Masse de l'adsorbant	g
M	Masse molaire	mg/l
pKa	Constante d'équilibre	
pH	Le potentiel hydrogène	
R2	Les coefficients de corrélation	
R	Constante des gaz parfaits	
r	Rayon de tamis	m
T	Température	°K
T	Temps	min
U	Volume du cristal	$A°^3$
V	Volume de la solution	L
Vpt	Volume Poreux Total	m^3/kg
X	Masse du colorant fixé	mg/l
Z	La coordinance.	

Lettres grecques

ΔG^{o}_{ads}	Energie libre	kJ/mol
ΔH^{o}_{ads}	L'enthalpie de réaction	kJ/mol
ΔQ	variation de l'énergie d'adsorption	
ΔS^{o}_{ads}	La variation d'entropie	J/mol K
β	Angle du système monoclinique	
λ_{max}	Longueur d'onde	nm
σ	Tension superficielle (énergie accumulée en surface)	
ρ	La masse volumique	kg/m^3
Γ	Excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface	

Abréviations

ADN	L'acide désoxyribonucléique
A. E. P.	L'alimentation en eau potable
ARN	L'acide ribonucléique
B.E.T	De Brunauer, Emmet et Teller
C_{eq}	Concentration au point d'équilibre
Ca-Sorbant	Le matériau adsorbant lignocellulosique traité avec $Ca(OH)_2$.
C.E.C	Capacité d'échange cationique
FTIR	Infrarouge par transformée de Fourier
H-Sorbant	Le matériau adsorbant lignocellulosique traité avec H_2SO_4
MB	Bleu de méthylène
MI	Les matières inhibitrices
MES	Les matières en suspension
MO	Méthyle orange
M.O.	Les matières organiques
n.d.	Non détermine.
NT-Sorbant	Le matériau lingocellulosique non traité
SPC	Les sous produits de chloration
THM	Trihalométhanes
μO	Les micro-organismes

Sommaire

Introduction Générale……. 2

Chapitre I: Pollution Et Colorants

I.1 Introduction..... 5

I.2 La pollution……..……..……. 5

I.2.1 Définitions ……..…….. 5

I.2.2 Classification des termes concernant la pollution..……..... 6

I.2.2.1 Selon le type de polluant ……... 6

I.2.2.1.1 Pollution physique ……..…… 6

I.2.2.1.2 Pollution chimique ……..…… 6

I.2.2.1.3 Pollution biologique ……..……..... 6

I.2.2.2 Selon l'origine de la pollution ……..……..... 6

I.2.2.2.1 Pollution domestique ……...…… 7

I.2.2.2.2 Pollution urbaine ……...……..... 7

I.2.2.2.3 Pollution agricole ……...…….. 7

I.2.2.2.4 Pollution industrielle ……...……. 7

a) Utilisation de l'eau dans l'industrie …..... 8

b) Les polluants présentés dans l'eau ……..……..... 8

I.2.3 Conséquences de la pollution……...…… 9

I.2.3.1 Conséquences sanitaires …….. 9

I.2.3.2 Conséquences écologiques …….. 9

I.2.3.3 Conséquences esthétiques ……. 10

I.2.3.4 Conséquences agricoles ……..……. 10

I.2.3.5 Conséquences industrielles …...…… 10

I.3 Les colorants……..…...…… 10

I.3.1 Généralités……... 11

I.3.2 Classification des colorants …….. 11

I.3.2.1 Classification technologique (ou appellation usuelle) ……. 11

I.3.2.2 Classification technique ……..... 12

I.3.2.2.1 Les colorants naturels …… 12

I.3.2.2.2 Les colorants synthétiques …… 12

I.3.2.3 Classification chimique …… 13

I.3.2.3.1 Les Colorants azoïques ……..... 13

I.3.2.3.2 Les colorants anthraquinoniques …… 13

I.3.2.3.3 Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane …… 14

I.3.2.3.4 Les colorants polyméthiniques …… 14

I.3.2.3.5 Les colorants au soufre ……... 14

I.3.2.3.6 Les colorants d'alambic …….. 15

I.3.2.3.7 Colorants Phtalocyanines ……..... 15

I.3.2.3.8 Les colorants quinoléiques …….. 15

I.3.2.3.9 Les colorants indigoïdes …….. 15

I.3.2.3.10 Les colorants xanthènes …… 16

I.3.2.3.11 Les colorants nitrés et nitrosés ……..... 16

I.3.2.4 Classification tinctoriale ……..... 16

I.3.2.4.1 Colorants réactifs ……..... 16

I.3.2.4.2 Colorants directs ……..…… 16

I.3.2.4.3 Colorants dispersés ……...…… 17

I.3.2.4.4 Les colorants acides ou anioniques ……..…… 17

I.3.4.5 Les colorants basiques ou cationiques …….. 17

I.3.2.4.6 Les colorants à mordants ……..…… 17

I.3.2.4.7 Les colorants de cuve ……..……..... 18

I.3.3 Utilisation des colorants……...…….. 18

I.3.4 Toxicité des colorants……...……..... 19

I.3.5 Bleu de méthylène……...…… 19

I.3.5.1 Colorant étudié……..... 19

I.3.5.2 Toxicité du bleu de méthylène……..... 22

I.3.6 Orange de méthyle……... 22

I.3.6.1 Définition ……...…… 22

I.3.6.2 Caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange …. ……..…… 22

I.3.7 L'impact des colorants sur l'environnement et la santé (toxicité)……..……...……... 23

I.3.7.1 Les dangers potentiels …..…… 24

I.3.7.2 Les Dangers à long terme …..……... 24

I.4 Conclusion ……...…….. 25

Chapitre II : Méthodes De Traitement Des Effluents

II.1 Introduction……...……... 27

II.2 Méthodes du traitement les effluents……...……... 27

II.2.1 Méthodes physiques de traitement…….. 27

II.2.1.1 Filtration sur membrane…… 27

II.2.1.2 Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant)……...…… 28

II.2.2 Méthodes physico- chimiques de traitement……..…… 28

II.2.2.1 Coagulation – floculation…….. 28

II.2.2.2 Méthodes chimiques de traitement des effluents…… 28

II.2.3 Méthodes biologiques de traitement…… 29

II.2.3.1 Traitement aérobie……. 29

II.2.3.2 Traitement anaérobie……...……. 29

II.3 Adsorption…… 29

II.3.1 Définition …… 29

II.3.2 Nature de l'adsorption……...……... 30

a) Adsorption chimique……...…….. 30

b) Adsorption physique ……...……..... 30

II.3.3 Spécificité de l'adsorption…….. 31

II.3.3.1 Nature de l'adsorbant…… 31

II.3.3.1.1 Adsorbants minéraux……...…….. 31

II.3.3.1.2 Adsorbants organiques……...……..... 32

II.3.3.2 Nature de soluté (adsorbat)……..... 32

II.3.4 Les facteurs influençant l'adsorption……... 32

II.3.4.1 La température……..... 32

II.3.4.2 Nature de l'adsorbant…… 33

II.3.4.3 Nature de l'adsorbat……..... 33

II.3.4.4 Orientation des molécules…… 33

II.3.4.5 Surface spécifique…… 33

II.3.5 Les isothermes d'adsorption…… 33

II.3.5.1 Isotherme de LANGMUIR……... 34

II.3.5.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich……... 35

II.3.5.3 Isotherme de Temkin…… 36

II.3.5.4 Isotherme (B.E.T) BRUNAUER, EMMET et TELLER…….. 37

II.4 Conclusion…… 37

Chapitre III : Valorisation Des Adsorbants Naturels

III.1 Introduction…… 39

III.2 Les déchets agricoles……... 39

III.1.1 Généralités…… 39

III.2.2 Valorisation des déchets forestiers et agricoles…… 39

III.2.3 Aspect environnemental des déchets agricoles……... 40

III.2.4 Composition chimique des déchets agricoles et forestiers…… 40

III.3 La paille de blé…… 40

III.3.1 Structure macroscopique de la paille…….. 40

III.3.2 Structure microscopique et composition chimique……... 41

III.3.3 Utilisations principales…… 43

III.3.3.1 Alimentation animale……... 43

III.3.3.2 Culture des champignons de couche…… 44

III.3.3.3 Industrie papetière…… 44

III.3.3.4 Utilisation énergétique…… 44

III.3.3.5 Production de xylose…… 45

III.3.3.6 Application diverses …… 45

III.4 Argiles et bentonites…… 45

III.4.1 L'argile ……..…….. 45

III.4.1.1 Classification et structure des minéraux argileux…… 46

a) Structure des argiles…… 46

b) classification des argiles…… 47

III.4.1.2 Principaux types d'argile……..…….. 48

III.4.1.2.1 Kaolinite…… 48

III.4.1.2.2 Illite…….. 48

III.4.1.2.3 Montmorillonite…… 49

III.4.1.3 Smectites……. 50

a) Description de la structure feuilletée et des substitutions possibles…… 51

III.4.2 La bentonite……..…… 52

III.4.2.1 Qu'est ce que la bentonite ?..... 52

III.4.2.2 Origine de la bentonite…… 53

III.4.2.3 Structure et composition…….. 53

III.4.2.4 L'utilisation de la bentonite…….. 53

III.4.2.5 Propriétés des argiles…… 54

III.5 Conclusion…… 55

Chapitre IV : Méthodologie et Résultats Expérimentaux

IV.1 Introduction…… 57

IV.2 Matériels et produits utilisés…… 57

IV.2.1 Matériels utilisés…… 57

a) Appareillage électrique…… 57

b) Verrerie…… 57

IV.2.2 Produits utilisés……. 57

IV.2.2.1 Les colorants…… 57

a) Préparation des solutions…….. 58

b) Détermination de λ_{max} 58

c) Courbes d'étalonnage de l'appareil…… 58

IV.2.1.2 Les adsorbants utilisés…… 59

IV.2.1.2.1 Caractérisation D'adsorbants utilisés……..…… 60

a) Caractérisation de la paille de blé…… 60

- Teneur en eau initiale de l'échantillon……... 60
- Granulométrie …… 60
- Masses spécifiques réelles…….. 60
- Masse Spécifique Apparente…… 61
- Volume Poreux Total…… 61
- Porosité……... 61
- Surface spécifique…….. 62
- Morphologie de la paille de blé…… 62

b) Caractérisation de la bentonite de Maghnia…… 63

IV.3 Préparation des adsorbants…… 63

IV.3.1 Lavage…… 64

IV.3.2 Séchage……... 64

IV.3.3 Broyage – Tamisage…… 64

IV.4 Activation chimique du matériau lignocellulosique…… 64

IV.4.1 Traitement par H_2SO_4..... 64

IV.4.2 Traitement par $Ca(OH)_2$……..…….. 64

IV.5 Caractérisation spectrale de la paille de blé après traitement…… 65

IV.6 Étude de la cinétique d'adsorption…….. 66

IV.6.1 Cinétique d'adsorption des colorants…… 67

IV.6.1.1 Étude des modèles cinétiques……... 69

a) Equation du pseudo premier ordre…… 69

b) Equation du pseudo second ordre……..... 69

IV.6.2 Effet des paramètres opératoires…… 72

IV.6.2.1 Effet de la concentration initiale en colorant…….. 73

IV.6.2.2 Influence du pH…… 74

IV.6.2.3 Influence de la température…… 76

IV.6.2.3.1 Étude thermodynamique……... 77

IV.6.2.4 Cinétique d'adsorption des colorants par la fibre de la paille de blé……... 79

IV.6.3 Caractérisation spectrale de la paille de blé après Adsorption…… 80

IV.7 Isothermes d'adsorption…….. 81

IV.7.1 Isothermes d'adsorption du méthyle orange par les différents adsorbants…… 81

IV.7.2 Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les différents adsorbants…… 83

IV.7.3 Modélisation empirique des isothermes d'adsorption…… 85

IV.7.3.1 Modèle de Langmuir…… 85

IV.7.3.2 Modèle de Freundlich……. 89

IV.8 Comparaison entre la paille de blé et la bentonite…… 93

IV.8.1 Pour l'adsorption du bleu de méthylène……. 93

IV.8.2 Pour l'adsorption du méthyle orange…….. 94

Conclusion Générale..…….…… 96

Références bibliographiques

Annexe

Introduction Générale

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliqué **[1] [3]**.

Les termes 'pollution' et 'contamination' sont utilisés alternativement d'une manière abusive d'où, peut être la nécessité d'apporter une clarification afin d'éviter toute confusion, où le terme ' contamination' doit qualifier un apport d'éléments, issus de l'extérieur du site, engendrant une élévation de leur teneur initiale, sans indication sur leurs conséquences sur le comportement des organismes vivants présents sur ou à proximité du site. Le terme 'pollution', par contre, doit être réservé à une contamination qui engendre une perturbation du milieu, ou de l'usage normal qui en est fait habituellement **[2]**.

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux. Les propriétés physico chimiques de l'eau sont certainement une des principales conditions qui ont permis la naissance de la vie il y a environ trois milliards d'années, mais à cause de son utilisation irrationnelle par l'homme, elle a subi de graves agressions avec la dégradation de ses qualités, entamant ainsi son rôle de garante de la vie. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives **[1].**

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire…) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux **[1, 2].** En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la

précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc. **[4]**.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa fiabilité dans le traitement des polluants présents à faible concentration. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc **[5].**

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets végétaux, particulièrement la paille de blé, afin d'éliminer certains polluants comme les colorants (bleu de méthylène et méthyle orange), par adsorption, et aussi améliorer leur capacité de rétention par activations chimiques.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur la pollution et les colorants dans la nature en décrivant ses différentes ressources, ainsi que leurs différentes et principales classifications, leurs impacts sur l'environnement et la santé.

Le deuxième chapitre décrit et définit en détails les méthodes de traitement des effluents, les méthodes conventionnelles ainsi que l'adsorption et les différentes isothermes et cinétiques décrivant ce processus.

Le troisième chapitre décrit l'exploitation des adsorbants naturels : la paille de blé et la bentonite.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents matériels employés, la méthodologie adoptée, les résultats expérimentaux obtenus concernant l'adsorption sur la paille de blé et la bentonite ainsi que leur discussion.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

Chapitre I

Pollution et Colorants

I.1 Introduction

La pollution environnementale par les colorants ne cesse d'augmenter. En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les colorants sont largement utilisés dans les nouvelles technologies (la peinture et la teinture du papier, de la peau des cheveux et des vêtements), en conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes. Ce sont des polluants toxiques, qui peuvent s'accumuler dans les tissus vivants causant divers maladies et désordres **[1].**

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé **[4].**

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

I.2 Pollution

I.2.1 Définitions

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.).

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en laidissant la nature.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

I.2.2 Classification des termes concernant la pollution

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains. Cette modification peut être causée par

l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère. On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants,
La nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac…), ou selon d'autres critères.

I.2.2.1 Classification selon le type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

I.2.2.1.1 Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

I.2.2.1.2 Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

I.2.2.1.3 Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.).

I.2.2.2 Classification selon l'origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

I.2.2.2.1 Pollution domestique

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.)

I.2.2.2.2 Pollution urbaine

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entrainent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération

notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Le « tout –à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

I.2.2.2.3 Pollution agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

- **Utilisation des engrais en agriculture:** La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, notamment.

- **Utilisation des pesticides en agriculture :** Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraine la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides) **[6].** Par ailleurs, les pesticides ne sont pas biodégradables.

I.2.2.2.4 Pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits **[7].** Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.
A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

a) Utilisation de l'eau dans l'industrie

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants:

- **Adoucissement** ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (Adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres).

- **Traitement** des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.
- **Déminéralisation** (osmose inverse, échange d'ions) **[8]**.

b) Polluants présents dans l'eau

On distingue plusieurs catégories de polluants tels que :

- **Les sels minéraux :** Ils représentent, à la fois par les masses mises en cause et par les effets biologiques des polluants majeurs. Ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages industriels si leur concentration est importante **[9]**.

- **Les acides et les alcalins** : Déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique. Il est généralement admis que pour la survie des poissons, le pH doit se situer dans une fourchette comprise entre 4,5 et 9,5. En théorie, le pH devrait être neutre pour que l'eau soit considérée comme pure. Le fonctionnement d'une station d'épuration est également perturbé par la présence de ces polluants **[10]**.

- **Les matières en suspension (MES):**Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent **[11]**. Elles peuvent rendu les eaux très opaques et provoquer aussi une eutrophisation.

- **Les matières organiques (M. O.):**Ce sont tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires ainsi que les hydrocarbures. A l'inverse des MES, ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes (µO) de l'eau et provoquent leur prolifération. Les µO se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement vidé de son oxygène, les µO vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène en engendrant une odeur d'œufs pourris **[10]**. Cette odeur nauséabonde est caractéristique d'une eau très polluée.
- **Les matières inhibitrices (MI) :** Elles s'avèrent toxiques pour les daphnies (zooplancton). On y trouve des métaux ou métalloïdes (mercure, plomb), des pesticides, notamment les organochlorés (lindane), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les MI présentent des risques d'effets toxiques immédiats ou différés par accumulation dans les chaînes alimentaires et des risques d'effets cancérogènes **[10]**.

- **Les déchets solides divers:** Ce sont des objets divers d'origines variées, qui posent des problèmes d'esthétique (rejet sur les rives et les plages) et de gêne

(avarie à des engins de pêche) et peuvent, en se déposant sur les fonds, causer préjudice à la faune et à la flore aquatique **[10]**.

- **Les détergents synthétiques:** Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. Ils ont plusieurs inconvénients tels que la formation de mousse sur les rivières qui apparaît à partir de 0, 3 à 1 mg/L. Leur dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non moussantes mais non biodégradables qui peuvent s'accumuler dans les organismes. De même, en AEP, le goût de savon peut apparaître à des doses très faibles (quelques µg/L) **[12]**.

- **Les matières colorantes:** Leur déversement dans le milieu aquatique même à de très faibles concentrations, a un grand impact. Elles modifient la transparence et l'éclairement du milieu. L'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies **[10]** et d'eutrophisation.

- **La pollution thermique:** Elle est due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement d'installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels que appauvrissement des eaux en oxygène, l'action stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, croissance de l'activité bactérienne…etc. **[11].**

I.2.3 Conséquences de la pollution

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en trois catégories principales : sanitaires, écologiques, esthétiques, agricoles, industrielles.

I.2.3.1 Conséquences sanitaires

La conséquence sanitaire d'une pollution est variable dans le temps en fonction de l'usage de l'eau : par exemple, la pollution d'une nappe non exploitée n'a aucune conséquence sanitaire immédiate, mais peut en avoir longtemps après, si on utilise cette eau pour l'alimentation en eau potable (A. E. P.) **[12]**.

I.2.3.2 Conséquences écologiques

Les conséquences écologiques se mesurent en comparant l'état du milieu pollué par rapport à ce qu'il aurait été sans pollution. Ceci n'a rien d'évident, la pollution se traduisant parfois uniquement par l'accentuation d'un phénomène naturel. D'une manière générale, les conséquences écologiques sont à considérer au travers de la réduction des potentialités d'exploitation du milieu (pêche, aquaculture, tourisme, …) **[12]**.

I.2.3.3 Conséquences esthétiques

Il s'agit de pollutions n'ayant pas de conséquences sanitaires ou écologiques importantes, mais perturbant l'image d'un milieu (par exemple, par des bouteilles plastiques). Les conséquences esthétiques sont, par définition, les plus perceptibles, et c'est donc celles dont les riverains et le grand public auront, en premier, conscience **[12]**. On peut également

distinguer deux autres conséquences liées à l'utilisation de l'eau comme produit. Elles sont énoncées ci-dessous.

I.2.3.4 Conséquences agricoles

L'eau est, dans certaines régions, largement utilisée pour l'arrosage ou l'irrigation sous forme brute (non traitée). La texture du sol (complexe argilo humique), sa flore bactérienne, les cultures et le bétail, sont sensibles à la qualité de l'eau. De même, les boues issues du traitement des eaux usées pourront, si elles contiennent des toxiques (métaux lourds) être à l'origine de la pollution des sols **[12]**, en cas d'épandage.

I.2.3.5 Conséquences industrielles

L'industrie est un gros consommateur d'eau : il faut par exemple $1m^3$ d'eau pour produire 1kg d'aluminium. La qualité requise pour les utilisations industrielles est souvent très élevée, tant sur le plan chimique (pour limiter la minéralisation, corrosion, entartrage), que biologique (problème de **biofouling**, c'est-à-dire d'encrassement des canalisations par des organismes). Le développement industriel peut donc être stoppé ou retardé par la pollution **[12]**.

En définitive la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possible.

La prévention est donc essentielle et repose sur les trois aspects suivants :

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes ;
- L'aspect sanitaire qui comporte en particulier le contrôle technique des installations ;
- Les aspects scientifiques et technonologique qui correspondent à l'amélioration des procédés de dépollution**.**

I.3 les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

I.3.1 Généralités

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.
La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent

intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule **[13].**

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	**Groupements auxochromes**
Azo (-N=N-)	Amino (-NH2)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino (-NHCH3)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH3)2)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO2 ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d’électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d’une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, 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 textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l’abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l’oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l’environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation **[14].**

I.3.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d’application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.3.2.1 Classification technologique (ou appellation usuelle)

La classification technologique permet à l’utilisateur de connaître le mode d’application du colorant, et donc ses domaines d’utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation …). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée **[15].**

Cette classification comprend trois éléments :

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

I.3.2.2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu **[15]**.

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

I.3.2.2.1 Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes **[15].**

I.3.2.2.2 Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) **[16].**

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels **[17].**

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, Aura mine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphtalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an **[18].**

I.3.2.3 Classification chimique

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

I.3.2.3.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes **[19,20].** 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 **[20].** Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation **[14].**

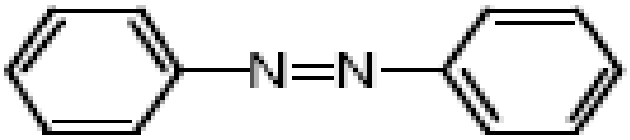


Figure I.1: Colorant Azoïque [19,20]

I.3.2.3.2 Les colorants anthraquinoniques

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

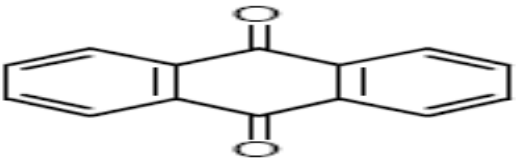


Figure I.2: Colorant Anthraquinonique [21]

I.3.2.3.3 Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane

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

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

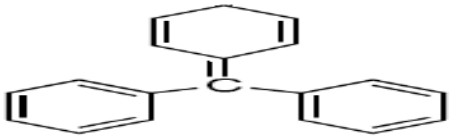


Figure I.3: Colorant Triphénylméthane [21]

Un exemple d'un tel colorant diphénylamine

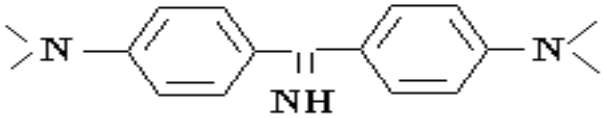


Figure I.4: Colorant Diphénylamine [21]

I.3.2.3.4 Les colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est **(-CH=)** ou **(-CR=)**

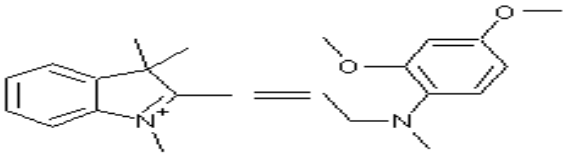


Figure I.5: Colorant Polyméthiniques [21]

I.3.2.3.5 Les colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore **[21]**.

I.3.2.3.6 Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leyco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable **[22].**

I.3.2.3.7 Colorants 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.).

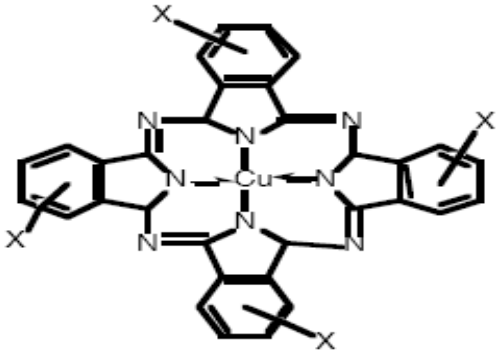


Figure I.6: Colorant Phtalocyanines [21]

I.3.2.3.8 Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quilonéine et n-quilondiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements amino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases **[22]**. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

I.3.2.3.9 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 utilises comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales **[23 ; 24].**

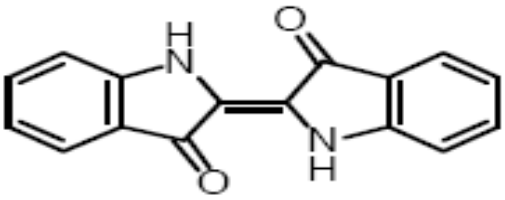


Figure I.7: Colorant Indigoïde [23,24]

I.3.2.3.10 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 **[25,26].**

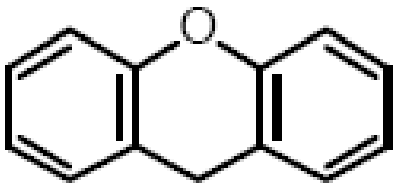


Figure I.8: Colorant Xanthènes [25,26]

I.3.2.3.11 Les colorants nitrés et nitrosés

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

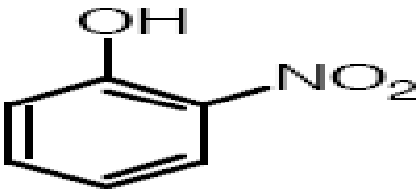


Figure I.9: Colorant Nitrés et Nitrosé [25,26]

I.3.2.4 Classification tinctoriale

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

I.3.2.4.1 Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type thiazidiques ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides **[26].**

I.3.2.4.2 Colorants directs

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

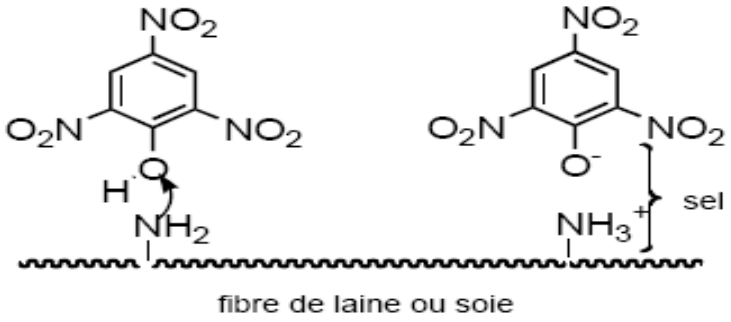


Figure I.10: Colorant Direct [27]

I.3.2.4.3 Colorants dispersés

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

I.3.2.4.4 Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles **[27].**

I.3.2.4.5 Les colorants basiques ou cationiques

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

I.3.2.4.6 Les colorants à mordants

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

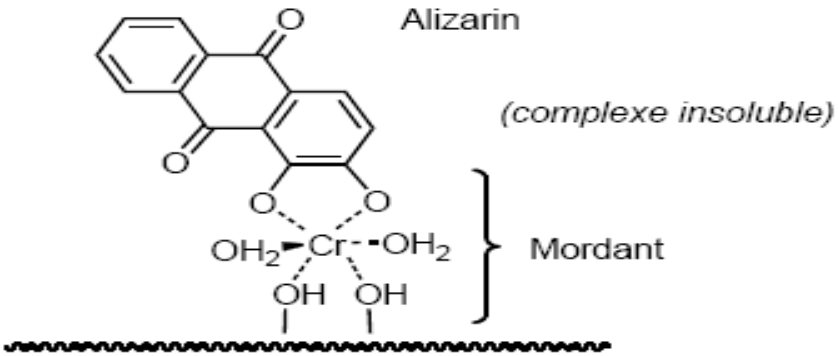


Figure I.11: Colorant a Mordant [27]

I.3.2.4.7 Les colorants de cuve

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

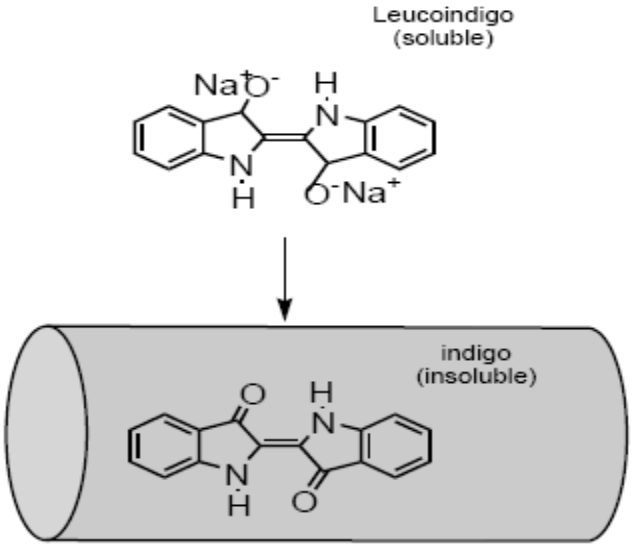


Figure I.12: Colorant de Cuve [27]

I.3.3 Utilisation des colorants

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

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)

- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. **[27]**

I.3.4 Toxicité des colorants

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

Beaucoup d'études **[28 ,29]** ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel.

Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer ! **[30].**

Miller **[31]** s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo **(–N=N-)**. La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par28 Alanko **[32]** chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle

I.3.5 Bleu de méthylène

I.3.5.1 Colorant étudié

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB). C'est un dérivé de phénothiazine **[33],** et est un colorant cationique **[34],** il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydrates, dihydraté, trihydraté et pentahytraté **[35],** le plus courant c'est le trihydraté **[36].** Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable **[37].** Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène **[32].**

La préparation du bleu de méthylène est faite suivant le chemin réactionnel ci-dessous **[38]:**

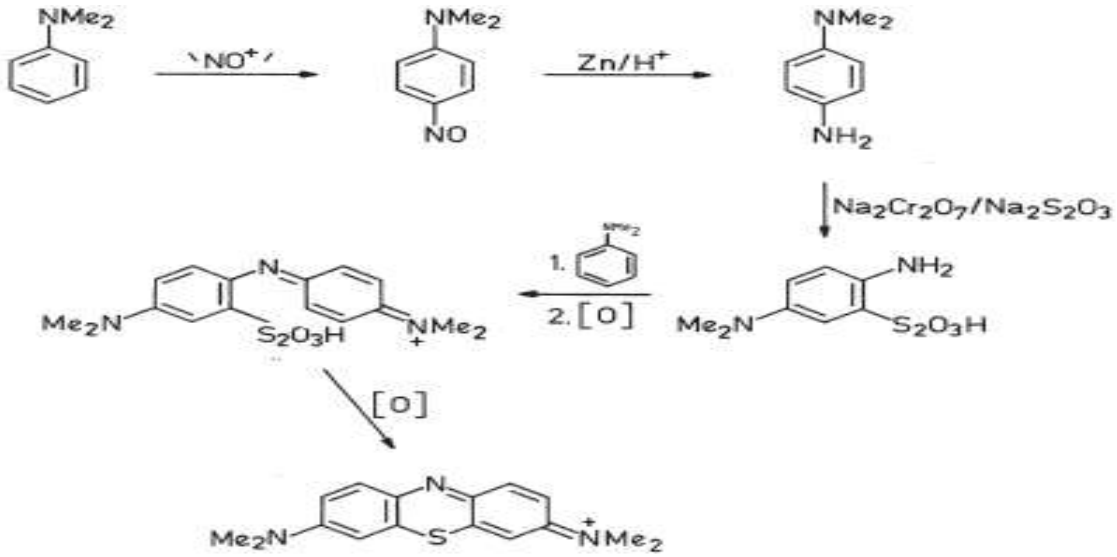


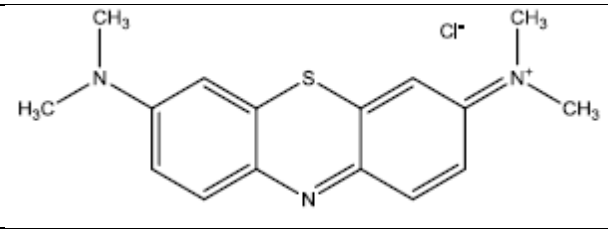
Figure I.13: La préparation du Bleu de Méthylène

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ **[32].** Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- Il accélère la réduction des méthémoglobines;
- Un antiseptique **[39],** un antirhumatismal **[36];**
- Coloration du coton, bois, soie et papier **[40,41];**
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses **[42];**
- Un photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes **[33];**
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique **[43];**

Le tableau I-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriétés		Réf.
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)	-
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (Diméthylamino) phénazathionium	-
Famille	Colorant basique	-
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	-
Masse molaire (mg/l)	319,85	Directive 2001/58/CE
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40	Directive 2001/58/CE
Point de fusion (°C)	180	Directive 2001/58/CE
pH	5,9	**[44]**
pKa	3,8	Directive 2001/58/CE
λ_{max} (nm)	665 ou 662	**[39]** **[44]**
Structure		**[32]**

Une analyse avec les rayons-X du bleu de méthylène pentahytraté a montré qu'il s'agit d'un cristal monoclinique **[45],** les coordonnés de cette forme cristalline sont représentées dans le tableau I-3:

Tableau I.3 : Propriétés cristallines du bleu de méthylène

Les coordonnées de la maille élémentaire	Valeurs	Unité
a	9.646(9)	A°
b	31.106(17)	A°
c	6.992(2)	A°
β	96.70(6)	°
U	2083.6	$A°^3$
Z	4	-

Où:

a, b et c : Paramètres de la maile.

β : Angle du système monoclinique.

U : volume du cristal en $A°_3$.

Z : la coordinance.

I.3.5.2 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament **[46],** dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée **[33].**

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants **[47]** et les eaux **[30].** L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux **[30,48] ;**
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile **[30]** et augmentation de la fréquence cardiaque **[31] ;**
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal **[48],** nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains **[30, 31,49].**

I.3.6 Orange de méthyle

I.3.6.1Définition

Méthylorange (MO), orangé III **[50]** ou encore orangé de méthyle, il existe comme une poudre orangé, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques.

Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est $C_{14}H_{14}N_3O_2S\text{-}OH$ / $C_{14}H_{14}N_3O_2S\text{-}O^-$. Le pKa de ce couple est 3,7.

I.3.6.2 Caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange (Méo)

Les aminoazobenzène sont protons en fonction du pH aussi bien sur le groupe amino que sur l'azote-b du groupe azo. Pour les hydrox azoïques, c'est le groupe -OH qui est impliqué dans un équilibre acide-base. Lorsque les colorants fixent des protons, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont déplacées et la coloration de la solution change. Cette faculté de changer de couleur en fonction du pH fait que les colorants azoïques sont souvent utilisés comme indicateurs colorés dans des réactions de dosage acido-basique (figure I.14).

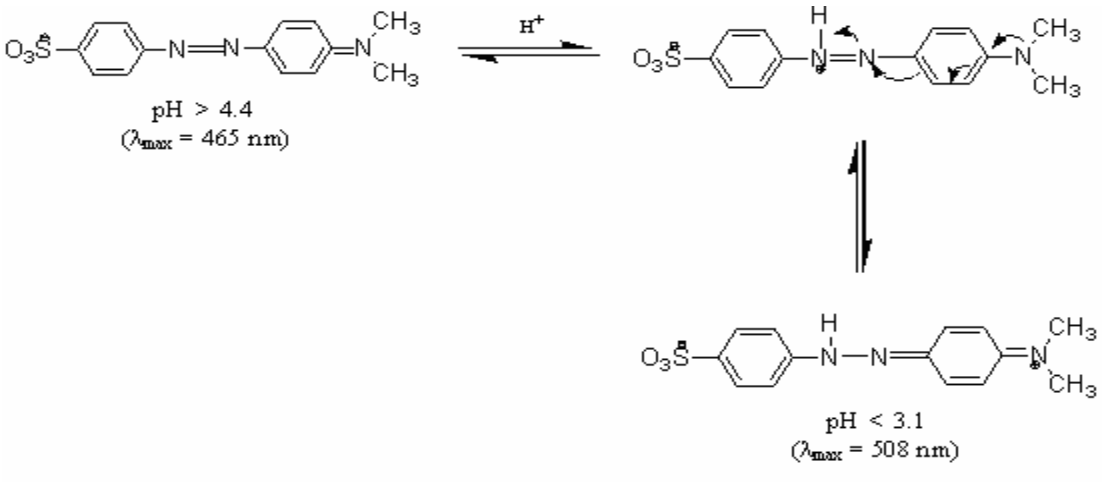
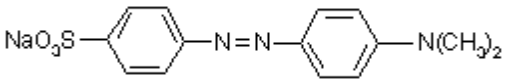


Figure I.14 : Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques **[50].**

Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont regroupées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange.

Composé	
Structure	
Masse Moléculaire ($g.mol^{-1}$)	327.34
pKa	3.7
Solubilité	5.2 $g.L^{-1}$ dans l'eau à 20°C 1.0 $g.L^{-1}$ dans éthanol à 20°C
Couleur	Rouge orangé à pH < 3.2 et Jaune à pH > 4.4.
Fonction	Sulfonate de Sodium (SO3Na), groupement Azo (N=N) et Amine tertiaire
DL50 ($mg.Kg^{-1}$)	4100

I.3.7 l'impact des colorants sur l'environnement et la santé (toxicité)

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau.

En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels

que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

I.3.7.1 Les dangers potentiels

a) **Eutrophisation :** est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes **[51]**.

b) **Sous-oxygénation :** lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan **[52]** n'estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffît pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c) **Couleur, turbidité, odeur :** l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott*et al*. **[53]** ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 .10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.3.7.2 Les Dangers à long terme

a) **La persistance :** les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle **[54].** Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :
   - Les aromatiques sont plus persistants que les alcanes;
   - Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;
   - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
   - Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

b) **La bioaccumulation :** désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances

chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).

Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou cofacteurs).
Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées.

Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

c) **Cancer :** si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est **[55]**. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques **[56]** et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes **[57]**.
d) **Les sous produits de chloration (SPC)** : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) **[58]** pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme **[58, 59,60]**.

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu comprendre les impacts des colorants sur l'environnement et la santé humaine d'où la nécessité de prévoir des traitements adéquats pour l'élimination de la pollution générée par de tels composants ce qui va faire l'objet du prochain chapitre.

Chapitre II
Méthodes de Traitement des Effluents

II.1 Introduction

Différentes techniques de dépollution des effluents sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la coagulation- floculation, l'échange ions, l'éctrolyse, les procédés membranaires, l'extraction liquide- liquide et l'adsorption, etc. Ce dernier procédé est le plus utilisé dans la réduction de la concentration des polluants dans les effluents. Néanmoins, La plupart de ces techniques présentes des couts d'exploitation élevés et dans certains cas, sont limités en termes de rendement d'élimination des métaux **[61].** L'adsorption par les charbons actifs est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées. Cependant, ces adsorbants sont relativement couteux et, par conséquent, peu accessibles à grande échelle. Une nouvelle méthode d'élimination des métaux lourds en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle (paille de blé). Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature.

II.2 Méthodes de traitement des effluents

Les effluents industriels sont multiples et complexes, les normes de rejet, de plus en plus strictes et la réduction des empreintes environnementales, carbone et eau, est devenue une priorité.

Aussi, l'optimisation continuelle des procédés de traitement des effluents en vue d'une valorisation énergétique et environnementale maximale (méthanisation, recyclage, extraction liquide-liquide, valorisation de matières).

Les effluents sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries se divisent en trois types: (physique, chimique et biologique).

II.2.1 Méthodes physiques de traitement

II.2.1.1 Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi- perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au

diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue **[62]**.

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel **[63].**

II.2.1.2 Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant)

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. C'est dans ce contexte que l'ont intéressé à la valorisation d'un rejet végétal, qui est la paille de blé pour l'utiliser comme adsorbant pour la décoloration des rejets. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois…) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption **[64].**

II.2.2 Méthodes physico- chimiques de traitement

II.2.2.1 Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents contenant des colorants dispersés.

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

II.2.2.2 Méthodes chimiques de traitement des effluents

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

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

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis **[65].**

II.2.3 Méthodes biologiques de traitement

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

II.2.3.1 Traitement aérobie

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

II.2.3.2 Traitement anaérobie

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison Azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

II.3 Adsorption

II .3.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisent en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement par des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de

« surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeux ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé ou liquide qui subit l'adsorption est appelé : adsorbat.

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'élément dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces. Les éléments adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est attient.

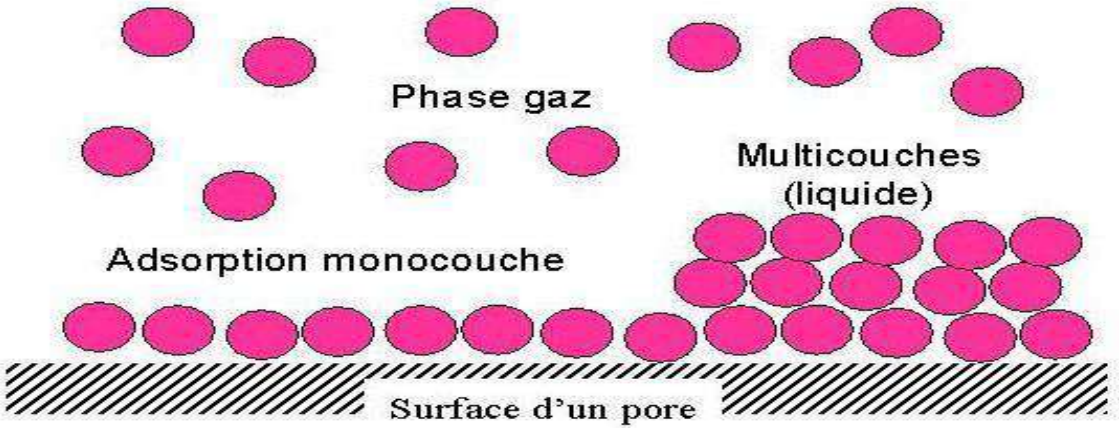


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption **[66]**

II.3.2 Nature de l'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface de solide, on distingue deux types d'adsorption **[66]:**

a) Adsorption chimique

Dite Chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalent entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type met en jeu des énergies d'attraction élevées, approchant souvent aux énergies de liaison chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. D'après WEBER, l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

b) Adsorption physique

L'adsorption physique dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type «Van Der Waals ». L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre 2 à 10 Kcal/mol. L'adsorption physique ne permet d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation ; en effet PURI l'a bien montré lors de l'adsorption du phénol et du paranitrophénol, (C_6H_4OH-NO_2) sue charbon actif.

Tableau. II. 1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique **[66].**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van Der Waals)	Chimique
La désorption	Plus au moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Conduite tout ou plus à une monocouche

II.3.3 Spécificité de l'adsorption

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbants vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées.

II.3.3.1 Nature de l'adsorbant

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux. Ainsi pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. Par conséquent, seuls les matériels possédant une surface étendue constitue de bon adsorbant. Parmi les adsorbants utilisés en pratique citons en premier lieu les différentes espèces de charbons spécialement préparés (charbon de bois, d'os,…etc.). Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent une grande surface des pores.

II.3.3.1.1 Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers ; bien que présentant pour certains des surfaces spécifiques importantes (300à 400 m^2/g). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité d'adsorption dépond étroitement du pH et de leur mesoporosité. En dessous des points isoélectriques, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement ils

ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxyhydroxyde ferriques, présentant un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates, des nitrates.

II.3.3.1.2 Adsorbants organiques

Résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 à 750 m^2/g. Leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Par contre, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption (utilisation entre 5 et 10 Vol/Vol.h) et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible). On peut également mentionner les (scavengers), résine anionique à forte porosité. Toutefois, ces résines ont une moindre surface spécifique et doivent en partie leur activité vis-à-vis des substances polaires (telles que : acides humiques, détergents anioniques), à leur charge ionique, ce qui les distinguent des autres adsorbants.

II.3.3.2 Nature de soluté (adsorbat)

Puisque les forces de Van Der Waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, pouvant donner des liaisons hydrogènes, sont facilement adsorbés. C'est effectivement le cas avec une oléfine par exemple. Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons. De même les composés saturés sont faiblement adsorbés.

On peut supposer qu'un enchaînement interne par liaison hydrogène dans un composé chimique diminue les possibilités d'adsorption. Il en bien ainsi, par exemple, l'hydroxy-2-anthraquinone est beaucoup plus fortement adsorbé que ne l'est la trihydroxy-1, 4, 5 anthraquinone pour laquelle de l'enchaînement par liaison hydrogène est important. De nombreux autres cas similaires sont connus.

En conclusion on peut dire que chaque adsorbant à une aptitude particulière vis-à-vis d'un composé donné.

II.3.4 Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui ou l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle de solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont **[67] :**

II.3.4.1 La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

II.3.4.2 Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un de composant de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

II.3.4.3 Nature de l'adsorbat

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

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

II.3.4.4 Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépond des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale CH_3-$(CH_2)_n$ COOH dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide set 20.5 A° ², par contre sur le noir de carbone la molécules d'acide gras s'orient à plat 114A° ², dans les deux cas on obtient une isotherme de type H **[66].**

II.3.4.5 Surface spécifique

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

II.3.5 Les isothermes d'adsorption

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche. Mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes.

Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à

partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traité, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

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

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbat en (mg/l)

C_e : concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (mg/l)

X : masse du métal fixé en (mg/l)

m : masse de l'adsorbant

X/m : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g)

V : volume de la solution (L)

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses aux à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouche **[61].** Il existe d'autres isothermes dont on n'a pas discuté leurs théories telles que Redlish-Peterson, Henri,….

II.3.5.1 Modèle d'adsorption de LANGMUIR [66]

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sue les hypothèses ci-dessous.

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de charbon activé.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seul molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

Le développement de la représentation de LANGMUIR, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses.

- La surface du solide est uniforme.
- La chaleur d'adsorption est indépendante du recouvrement de la surface du solide.
- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.
- Il y a équilibre entre les molécules des deux phases.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$X/m = b(X/m)_0 . C_e / (1+b.C_e) \qquad \text{II.2}$$

C_e : concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l)

(X/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(X/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$C_e/(X/m) = 1/b(X/m)_0 + C_e/(X/m)_0 \qquad \text{II.3}$$

En traçant la droite $C_e/(X/m)=f(C_e)$, on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche, en ce qui concerne l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant.

II.3.5.2 Modèle d'adsorption de Freundlich [66]

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution ; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés. En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes : La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration C peut s'exprimer par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha Ce^{1/n} \qquad \text{II.4}$$

En divisant l'équation par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient dσ/ dCe, qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient :

$$\Gamma = K. (Ce/ RT). \alpha. Ce^{(1/n)-1} \qquad \text{II.5}$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors :

$$X/m = K_F\, Ce^{1/n} \qquad \text{II.6}$$

Où :

σ: tension superficielle (énergie accumulée en surface)

Γ: excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface ;

X: nombre de grammes de substance adsorbée.

(X/m): quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

Ce: concentration à l'équilibre en (mg/l);

K_F et **n:** paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de K_F et n traduise une forte adsorption des solutés, n'a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\mathbf{Ln\ (X/m) = 1/n\ Ln\ Ce + Ln\ K_F} \qquad \mathbf{II.7}$$

En portant Ln(X/m) en fonction de Ln C_e, on obtient une droite de pente (1/n) et d'ordonnée à l'origine égale à Ln K_F, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n.

II.3.5.3 Isotherme de Temkin [66]

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement ; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante :

$$\mathbf{\theta = (R.T/\ \Delta Q).\ Ln\ K_0.Ce} \qquad \mathbf{II.8}$$

θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\mathbf{\theta = (X/m)\ /\ (X/m)_0} \qquad \mathbf{II.9}$$

Où

Ce : concentration à l'équilibre, en (mg/l);

K_0 : constante d'équilibre;

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption;

(X/m) : quantité du soluté fixée par unité de masse du solide (mg/g);

$(X/m)_0$: capacité initiale d'adsorption, en (mg/g).

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante:

$$\mathbf{(X/m) = (X/m)_0.\ (R.T/\ \Delta Q).\ Ln\ K_0 + (X/m)_0.\ (R.T/\ \Delta Q).\ Ln\ Ce} \qquad \mathbf{II.10}$$

Si on trace (X/m) = f (Ln Ce), on obtient une droite de la pente et d'ordonné à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ.

II.3.5.4 Isotherme (B.E.T) BRUNAUER, EMMET et TELLER [66]

L'hypothèse B.E.T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone inter faciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbée. Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration Cs de saturation **[66].**

L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sue l'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbat.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption relie la première couche de molécules, alors que l'énergie de concentration retient les couches successives suivantes :

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante :

$$\mathbf{C/ (Cs-C)(X/m)= 1/ A.X_0 + A-1/AX_0(C/Cs)} \qquad \mathbf{II.11}$$

Où:

Cs: concentration de saturation, en (mg/l);

X_0: masse d'impuretés adsorbée par la première couche;

A: constante déterminée empiriquement.

II.4 Conclusion

Nous avons largement discuté les techniques mises au point dans le traitement des effluents. Une large partie a été consacrée pour le traitement par adsorption ou une étude détaillée de ce phénomène (définition, application, théorie) a été menée. Vu la variété des matériaux utilisés comme adsorbant, le prochain chapitre sera réservé pour la présentation des différentes classes d'adsorbant qui existent.

Chapitre III
Valorisation des Adsorbants Naturels

III.1 Introduction

Les déchets représentent l'une des pressions les plus fortes sur l'environnement. La quantité de déchets produits ne cesse de s'accroître. En Algérie, plus de 20 millions tonnes de déchets sont produits par jour et cela pourrait poser de graves problèmes à l'avenir. Devant la complexité de cette problématique l'heure est aujourd'hui à la réflexion sur la meilleure solution pour la gestion et valorisation de ces déchets (déchets d'agriculture, biomasse végétale/microbienne, l'argile et bentonite, etc.). Ses exploitations pour la production d'énergie, sont d'autant plus intéressantes qu'elles interviennent également dans la préservation de l'environnement **[68].**

III.2 Les déchets agricoles

III.1.1 Généralités

Selon la définition adaptée dans les conventions internationales, un déchet est une substance ou un objet dont le détenteur veut se débarrasser, ou dont il a l'obligation de se défaire en vertu des dispositions en vigueur **[68].** Les déchets peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse, produits par les activités humaines notamment industrielles et/ou les phénomènes naturels (épuration volcanique, inondation, etc.…). En général, ils sont classés en fonction de différents critères comme leur provenance, leur composition et leur toxicité **[69].**

Actuellement, les déchets solides sont soit incinérés, soit traités et recyclés, soit mis en décharge après leur inertage. Pour les effluents liquides et gazeux, différents traitements physico-chimiques et/ou biologiques, ont été développés dans le cadre de leur dépollution afin de se conformer aux réglementations en vigueur **[69].**

III.2.2 Valorisation des déchets forestiers et agricoles

Les déchets forestiers et agricoles constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs **[70]** ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. D'une façon générale, les résidus agricoles et agroalimentaires sont utilisés pour l'alimentation animale voire humaine, comme amendement organique, comme source d'énergie, comme matériaux de constitution, etc. Cependant, il faut souligner qu'une grande partie de ces déchets n'est pas valorisée et souvent est abandonnée ou incinérée à l'air libre. Il semble donc intéressant de trouver de nouvelles voies pour promouvoir ces matériaux **[69].**

III.2.3 Aspect environnemental des déchets agricoles

La course à la productivité entraine la pollution de l'environnement par les nitrates, les pesticides, etc. En effet, les déchets agricoles sont riches en matières organiques et leur rejet peut favoriser l'eutrophisation des cours d'eaux. Ainsi, les taux en nitrates et en phosphore sont déterminants dans l'eau de consommation **[71].**

III.2.4 Composition chimique des déchets agricoles et forestiers

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc. Les composés minéraux (Ca, K, Mg, Na, Si, certains métaux lourds) représentent une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes. Les substances inorganiques constituent les cendres d'incinération. Du fait de la diversité des déchets des espèces végétales, il n'est pas possible de donner une composition chimique type pour les déchets végétaux **[69].**

III.3 La paille de blé

La paille de blé est une biomasse représentative des résidus de culture méthanisa blés de type paille **[72]**. Le blé cultivé dans plus de 115 pays sous des conditions très variables, est l'une des cultures mondiales la plus importante. En effet en 2011 la surface mondiale cultivée s'élevait à 225 millions d'hectares, pour une production de 702 Mt de blé **[73].**

III.3.1 Structure macroscopique de la paille

Lors de la récolte, la paille de blé est coupée par une moissonneuse-batteuse à une hauteur variable. Le grain est débarrassé de la paille et des feuilles qui sont rejetées au champ sous forme≪ d'andains ≫. La partie de la tige de faible hauteur qui reste au sol s'appelle le ≪ chaume ≫ et le terme de ≪ paille ≫ est alors utilisé pour designer les tiges et feuilles sèches débarrassées de grains.

La paille est donc constituée de trois parties majeures :

1. La tige,
2. Les nœuds,
3. Les feuilles.

La tige a pour rôle de porter les organes reproducteurs et les feuilles, ainsi que le système de transport de l'eau et des nutriments. C'est un cylindre creux (lumen), constitue de couches concentriques et divise par les nœuds sur lesquels se développent les feuilles **[74].** Dans le cas

du blé, il y a 5 à 6 nœuds sur la plante à maturité. Les entre-nœuds, qui représentent environs 50 % de la masse de la paille, lui donnent sa résistance mécanique alors que les nœuds et les feuilles ont une moins bonne tenue mécanique, car ils contiennent plus de minéraux et moins de cellulose. Afin d'augmenter leur résistance a la verse, les blés cultives de nos jours ont des pailles relativement courtes (70 a 90 cm) pour un diamètre compris entre 3,0 et 3,5 mm **[75].**

III.3.2 Structure microscopique et composition chimique

Les coupes longitudinales et radiales (**Figure III.1**) apportent des informations sur la structure microscopique de la paille de blé. Cette céréale est constituée de couches à la structure tubulaire qui s'organisent de manière concentrique autour du lumen. En allant de la périphérie vers le centre, se trouvent l'épiderme, le sclérenchyme, le parenchyme et la moelle (cette dernière n'est pas toujours présente et parfois confondue avec le parenchyme). Chacune de ces couches se compose de cellules de natures diverses qui peuvent être décrites rapidement. **L'épiderme** est riche en cellulose et forme la couche externe dure et rigide qui entoure la tige. Il est aide dans cette fonction par **le sclérenchyme** qui est un tissu très lignifie et donc très rigide. **Le parenchyme** quant a lui, est un matériau cellulaire compose principalement de cellulose et qui contient de larges faisceaux vasculaires charges du transport de l'eau et des nutriments le long de la tige. Chacun de ses tissus sont présents dans des proportions variables (**Tableau III.1**).

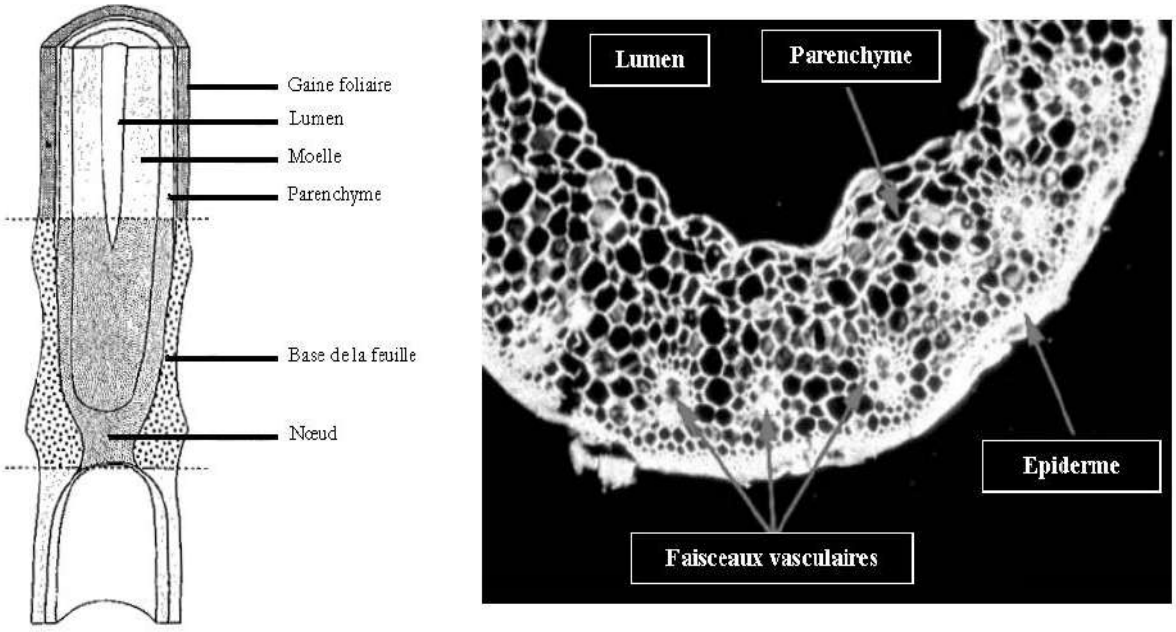


Figure III.1: Schéma d'une coupe longitudinale (a gauche) et photographie d'une coupe radiale au microscope optique polarise d'une paille de blé (a droite) [74].

Cette céréale est constituée de couches à la structure tubulaire qui s'organisent de manière concentrique autour du lumen. En allant de la périphérie vers le centre, se trouvent l'épiderme, le sclérenchyme, le parenchyme et la moelle (cette dernière n'est pas toujours présente et parfois confondue avec le parenchyme). Chacune de ces couches se compose de

cellules de natures diverses qui peuvent être décrites rapidement. L'épiderme est riche en cellulose et forme la couche externe dure et rigide qui entoure la tige. Il est aide dans cette fonction par le sclérenchyme qui est un tissu très lignifie et donc très rigide. Le parenchyme quant a lui, est un matériau cellulaire compose principalement de cellulose et qui contient de larges faisceaux vasculaires charges du transport de l'eau et des nutriments le long de la tige. Chacun de ses tissus sont présents dans des proportions variables (**Tableau III.1**).

Tableau III.1 : Caractéristiques anatomiques des pailles de blé **[76].**

Structure macroscopique des pailles de blé		
Diamètre des tiges (mm)	3 - 3,5	
Longueur des tiges (mm)	700 - 900	
Masse des tiges (g)	1,3 - 2,0	
Proportion des différents organes des pailles de blé		
Entre-nœud (%)	50	
Nœud (%)	4	
Epi (%)	16	
Feuilles (%)	30	
Proportion des différentes couches anatomiques des pailles de blé		
	% en volume	% en masse
Epiderme (%)	5 - 7	15
Sclérenchyme (%)	25 - 27	55
Parenchyme (%)	65 - 69	30

De nombreux travaux ont été réalises pour caractériser la composition chimique des pailles de blé, mettant en jeu des méthodes de dosage très variées (**Tableau III.2** et **Tableau III.3**).

Tableau III.2 : Composition chimique de pailles de blé de différentes origines **[77] [75] [78]**

	(Magro, 1995)	*(Maréchal, 2001)*	*(Markessini et al., 1997)*
Hémicelluloses *	28,7 (1)	31,7 (± 2,2) (1)	34,0 (1)
Lignine *	12,7 (1)	10,0 (± 1,3) (1)	14,1 (1)
Cellulose *	43 (1)	40,8 (± 3,0) (1)	38,1 (1)
Protéines *	2,6 (2)	2,4 (± 0,4) (2)	n.d.**
Cendres *	3,2 (3)	5,9 (± 1,0) (3)	6,4 (3)
Rapport X/A	7,6	n.d.**	n.d.**

* Les résultats sont exprimés en % de la matière sèche.
** n.d. = non déterminé.
1 Cellulose, lignine et hémicelluloses dosées par la méthode de Van Soest and Wine (ADF/NDF)
2 Dosées par la méthode de Kjeldahl (N x 5,7 ou 6,25 selon les sources).
3 Calcination à 550 °C.

Tableau III.3 : Composition en sucres simples de la paille **[79].**

	(Pan et al., 2005)
Xylose *	34,6
Arabinose *	5,6
Mannose *	1,5
Galactose *	2,7
Glucose *	55,4

* Les résultats sont exprimés en % de la totalité des carbohydrates doses (soit 56,9 % de la matière sèche de la paille dosée dans ce cas). La composition en sucres est déterminée par chromatographie en phase gazeuse après réduction des monosaccharides en acétate d'alditol

Les différentes techniques culturales utilisées, la nature des sols et les variations du climat impliquent une variabilité de la matière première analysée et donc des résultats assez dispersent.

Cependant, quelle que soit la source bibliographique, la cellulose est le constituant majoritaire des pailles de blé, suivi par les hémicelluloses. La proportion en lignine est relativement élevée comparativement à celle du son de blé et représente environ 14 % de la matière sèche de la plante. Les minéraux et protéines représentent, quant à eux, une fraction minoritaire (respectivement 7 % et 2 %).

III.3.3 Utilisations principales

En dehors de leur enfouissement dans les sols, où elles sont utilisées comme agent structurant et amendement organique et minéral, et de leur brûlage, où elles sont utilisées comme apport minéral aux sols (technique qui tend à être abandonnée), les utilisations traditionnelles des pailles telles quelles sont liées à leurs caractéristiques de fibres lignocellulosiques.

III.3.3.1 Alimentation animale

Le principal débouché actuel des pailles reste la litière pour le bétail. Cette utilisation directe de la paille, liée à ses propriétés d'absorption de l'urine et d'aide à l'enlèvement des excréments représente près de 70% de la récolte annuelle de paille en France, soit 8 millions de tonnes par année.

Néanmoins, sa faible teneur en sucres assimilables, et en protéines en font un aliment pauvre, ce qui limite son utilisation à des compléments d'aliments comme les pulpes de betteraves ou les tourteaux d'oléagineux. Sa faible digestibilité est en partie due à la lignine mais cette dernière peut facilement être déstructurée. De nombreuses études ont été menées pour améliorer la valeur nutritive de la paille pour différentes espèces animales, après des traitements alcalins, oxydants ou de dégradation enzymatique.

III.3.3.2 Culture des champignons de couche

La paille mélangée avec du fumier de cheval peut servir de substrat de décomposition pour la culture des champignons de couche (200 000 tonnes/an de pailles utilisées). Le compost, après cueillette des champignons, constitue un bon amendement humique et calcique.

III.3.3.3 Industrie papetière

La fabrication de pâte à papier utilise massivement le bois comme matière première, mais il est aussi possible de travailler à partir de la paille. En effet la teneur en cellulose des pailles de blé (≈ 40%) est comparable à celle du bois et la teneur en lignine est inférieure, ce qui devrait permettre d'obtenir de pâtes de qualités équivalentes avec un traitement plus doux et moins long.

L'utilisation de la paille dans ce type d'application est limitée d'une part par la quantité de minéraux, et en particulier de silice contenue dans le végétal, et d'autre part par les coûts d'approvisionnement et de stockage.

III.3.3.4 Utilisation énergétique

La valeur énergétique de la paille, à 90% de matière sèche, est égale à 39% de celle du fuel. Des études ont été menées en vu de mettre en forme la paille en briquettes suffisamment denses pour en faciliter le transport en vue d'une utilisation comme matière première ou pour produire de l'énergie **([80], [81]).** Mais les techniques de densification envisagées se heurtent à des problèmes de coût et de résistance des matériaux. De plus, il est à noter que la filière valorisation énergétique de la paille est pénalisée par la forte teneur en matière minérale car sa combustion génère beaucoup de cendres.

En revanche, sur ce plan, il faut citer les études pilotes menées sur la conversion de la paille en éthanol qui pourra être utilisé tel quel ou en formulation comme biocarburant.

III.3.3.5 Production de xylose

Le fractionnement chimique des pailles a été largement étudié. Les hémicelluloses de la paille sont très riches en xylose. Elles pourraient donc trouver, après extraction, des débouchés dans la production de xylose par hydrolyse acide ou enzymatique **[77].**

La xylose pourra être valorisé en tant que tel ou transformé en dérivés. Le furfural, obtenu par cyclodéshydratation des pentosanes est une molécule polyfonctionnelle qui peut être utilisée comme solvant et peut servir de synthon pour de nombreux monomères proches de ceux proposés par la pétrochimie. Il pourrait donc servir de base à la synthèse de nombreuses molécules **[82].**

Le xylitol, qui peut être obtenu par hydrogénation d'un sirop de xylose, peut être utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme substituant du saccharose. Il possède le même pouvoir sucrant que le saccharose, mais sa métabolisation ou sa dégradation en glucose par le foie est lente et incomplète. Cet effet retard rend l'utilisation du xylitol intéressante dans l'alimentation des personnes souffrant de diabète **[82].**

III.3.3.6 Application diverses

Signalons enfin que des valorisations des hémicelluloses de paille en tant qu'adhésif, épaississant, stabilisant, émulsifiant ainsi que dans la formation de films ont été mentionnées **[83], [84].** Des essais ont aussi été menés pour les incorporeren tant qu'additif dans des peintures décoratives. Enfin, elles auraient aussi des propriétés intéressantes sur le plan médical car elles présenteraient une activité hypocholestérolimique.

Cependant, plusieurs problèmes viennent systématiquement gêner les tentatives de développement industriel : les bottes de paille habituellement récoltées sont de faible densité, ce qui génère des coûts de transport élevés, la récolte de la paille est une activité saisonnière, ce qui oblige à recourir au stockage, mais surtout, la paille est affectée par des phénomènes de variabilité qui affectent leur qualité.

III.4 Argiles et bentonites

III.4.1 L'argile

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (2µm) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption **[85].**

III.4.1.1Classification et structure des minéraux argileux

a) Structure des argiles

Les argiles sont des phyllo silicates d'aluminium hydratés **[86]**. Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne:

- Couches
- Feuillets
- Particules élémentaires
- Cristallites

➢ **Les couches d'éléments :**

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (Figure III.1) ou d'octaèdres (Figure III. 2). La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{-2} aux sommets (Figure III. 3).

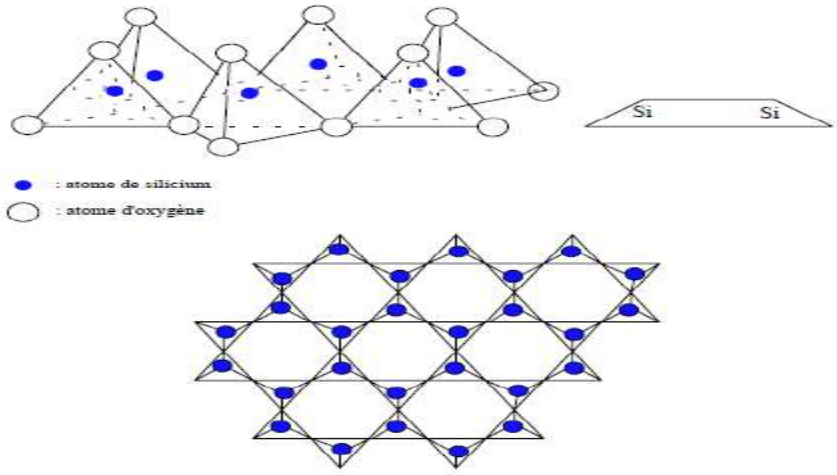


Figure III 3. Couche tétraédrique [86]

La couche octaédrique est constituée d'Al^{3+} généralement, entourés de six hydroxyles OH (Figure III. 4).

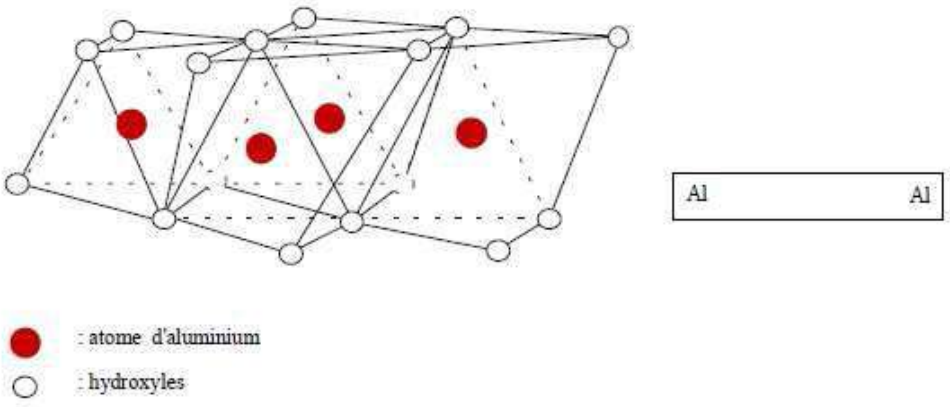


Figure III.4 Couche octaédrique [86]

- **Les feuillets élémentaires :**

- On distingue 2 types de feuillets élémentaires

Les minéraux argileux sont classés en deux familles **[86]** :
Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure III. 5) (Kaolinite).

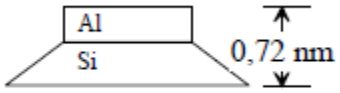


Figure III .5 Schéma du feuillet 1/1 [86]

Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Figure III. 6). Illites, smectites, interstratifiés, chlorite.

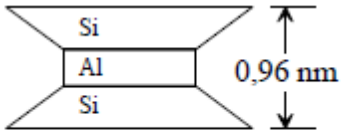


Figure III.6 Schéma du feuillet 2/1 [86]

Les liaisons entre les couches composant les feuillets sont très rigides.

- **Particules élémentaires :**

Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires.

- **Cristallite ou tactoïde :**

Les cristallites ou agrégats ou tactoïde sont composés de plusieurs particules.

- **Texture :**

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face. (Figure III.7).

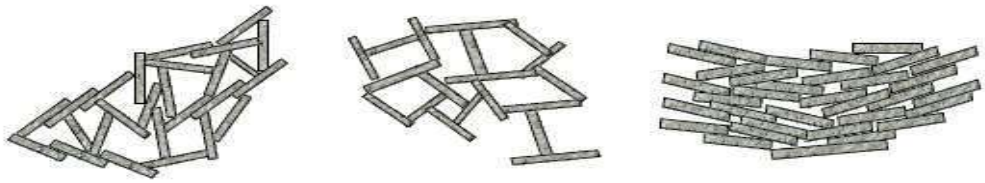


Figure III.7 Texture des argiles [80]

b) classification des argiles :

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes **[87]** :

- **Minéraux à 7 Å**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

- **Minéraux à 10 Å**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

- **Minéraux à 14 Å**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques inter foliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

- **Minéraux Inter stratifiés**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

III.4.1.2 Principaux types d'argile

Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite **[86].**

III.4.1.2.1 Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution iso morphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratables ne se trouvant qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de 1µm Le feuillet élémentaire est 1/1, la particule élémentaire comporte quelques dizaines de feuillets (Figure III. 8).
N'ayant pas de substitution iso morphique les **liaisons** entre feuillets sont **très stables**.



Figure III.8 Kaolin d'Arvor d'après Fourati (1999)

III.4.1.2.2 Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1.

Dans les couches tétraédriques un cation Si4+ sur quatre est remplacé par un cation AL3+. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K+ anhydres situés entre les feuillets.

Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire (Figure III. 9).

La **particule primaire** d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de (0,3um) et une épaisseur de 10 nm.

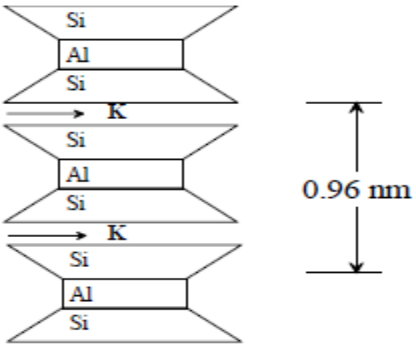


Figure III.9 Structure de l'Illite [87]

III.4.1.2.3 Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est 2/1.

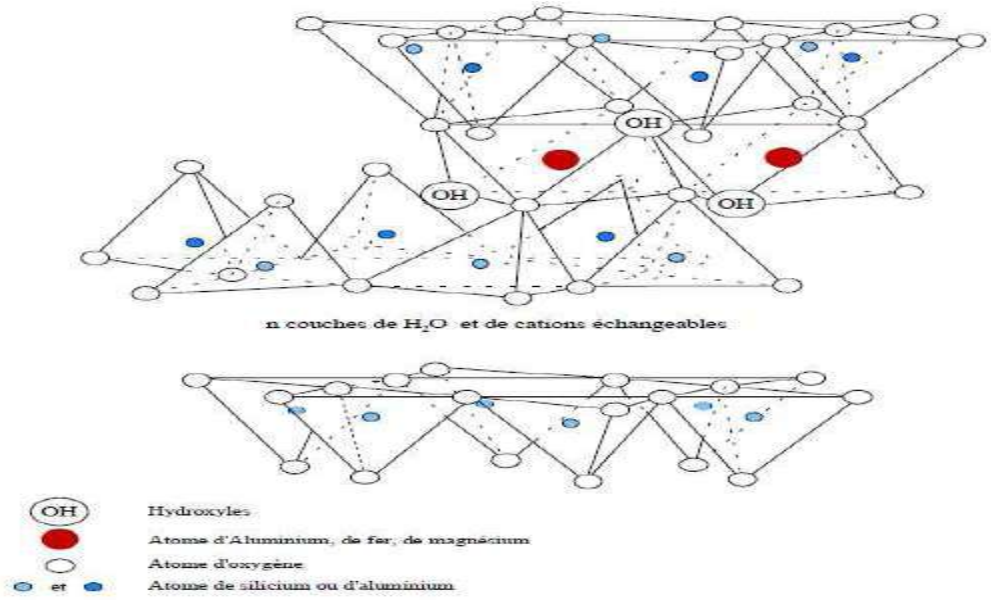


Figure III. 10 Structure de la montmorillonite

Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al+3 en couche octaédrique par des cations Mg+2. Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets (Figure III. 10). L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

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

Le mécanisme de l'hydratation est dominé dans les montmorillonites par la porosité inter agrégats et la porosité inter particulaire (Figure III. 11).

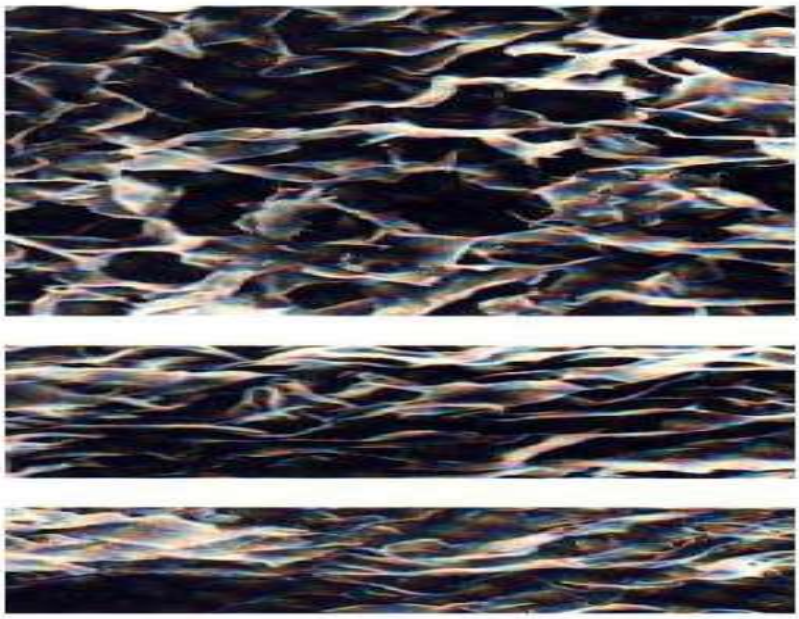
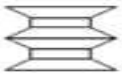
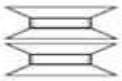


Figure III.11 Clichés pris au MEB de la structure de la montmorillonite

Le tableau III.4 : synthétise et compare les caractéristiques de ces trois argiles **[86].**

Type d'argile	*Feuillets Elémentaires*	*Nombre de feuillets par particule*	*Dimensions d'une particule*	
			largueur en µm	*épaisseur en µm*
Kaolinite		100-150	1	0,1
Illite		10	0,3	0,01
Montmorillonite (Na)		1	0,1	0,001

III.4.1.3 Smectites

Les smectites sont des phases pures ("minéraux argileux") couramment rencontrées dans les matériaux argileux **[88,89].** Leur structure va maintenant être présentée, en relation avec leurs propriétés d'adsorption d'ions. Il existe une autre catégorie de minéraux argileux, de structure très proche de celle des smectites, et possédant également des propriétés d'échange d'ions intéressantes dans le cadre de cette étude : ce sont les illites, qui feront également l'objet d'une brève description**.**

b) Description de la structure feuilletée et des substitutions possibles

❖ Composition des feuillets [90]

Les smectites sont composées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure du type "jeu de cartes" (Figure III. 11).

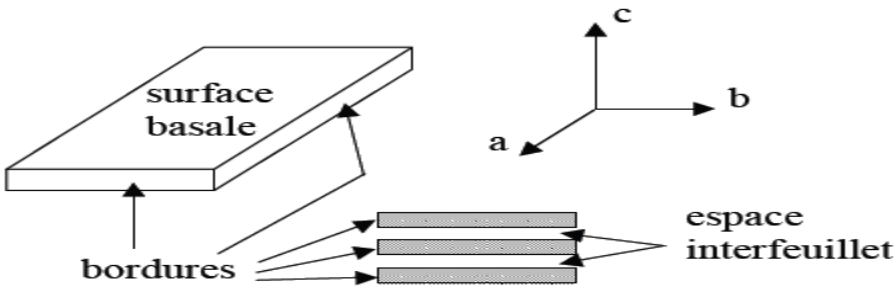


Figure III. 12 Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets [90].

Les feuillets des smectites sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique (structure dite T.O.T. ou 2:1). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace inter feuillet associé est d'environ 14 Å.
Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, comme nous le verrons plus loin, et cette épaisseur est alors par conséquent susceptible d'augmenter.

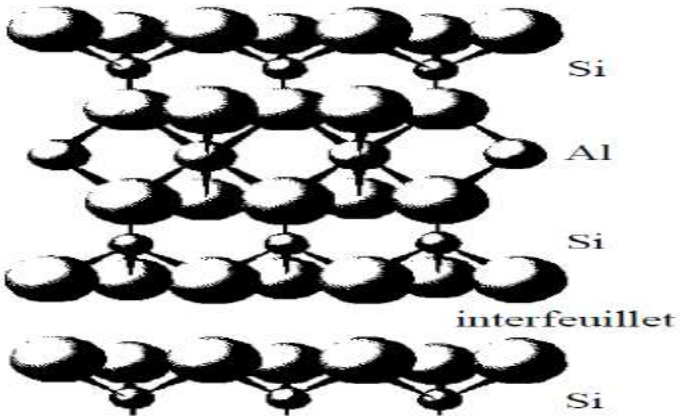


Figure III.13 Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectites [90].

❖ **Existence d'une charge de surface ALIGNER SUR LE PAGE MARGE**

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions iso morphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente **[91]** (σ_0) et se situe aux alentours de 7.10^{-3} e/Å².

❖ **Compensation de la charge de surface**

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales **[92].**
Le tableau si dessous présente la surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux.

Tableau III. 5 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux [Morel, 1996]

Minéral	Surface interne ($m^2.g^{-1}$)	Surface externe ($m^2.g^{-1}$)	Surface totale ($m^2.g^{-1}$)	C.E.C (m éq /100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

III.4.2 la bentonite

III.4.2.1 Qu'est ce que la bentonite ?

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :
$Si_4 (Al_{(2-x)} R_x) (O_{10}, H_2O) (Ce_x, nH_2O)$ ou $Si_4 (Al_{(2-X)} R_X) (H_2O)$ n avec :
- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).
Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiants de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al, 1988) **[93].**

III.4.2.2 Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dés 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite **[94].**

III.4.2.3 Structure et composition

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu prés la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.

III.4.2.4 L'utilisation de la bentonite

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

de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.
Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante.

III.4.2.5 Propriétés des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules (tableau 2). Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui floculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait **[95].**

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes:

- **Hydratation interne ou gonflement:**

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

- **Cations échangeables et adsorption:**

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^{+}, K^{+}, NH^{+}_{4} et Na^{+}.
Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+}, en couche octaédrique, et des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} en couche tétraédrique.
Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces inter foliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites.
Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne. BLADE et BOULTON cités par MARCHAL **[96]** classent les bentonites en tenant compte des deux cations échangeables. Pour le Na et le Ca, ils obtiennent ainsi 4catégories: Na, Na-Ca, Ca-Na, Ca.

III.5 Conclusion

D’après ce perçu théorique concernant les adsorbants utilisés dans le traitement des effluents, un intérêt progressif est donné pour les adsorbants naturels à faible cout présentant une grande capacité d’adsorption. Dans la seconde partie de ce travail, nous allons étudier le phénomène d’adsorption dans des matériaux donnés de ces qualité telque la paille de blé et la bentonite.

Chapitre IV
Méthodologie et Résultats expérimentaux

IV.1 Introduction

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élimination de deux colorants : le bleu de méthylène et le méthyle orange en solutions aqueuses synthétiques par deux matériaux naturels : la paille de blé et la bentonite. Le but de cette étude et de valoriser un déchet agricole celui de la paille de blé, puis d'étudier sa capacité d'adsorption des colorant cités précédemment. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption ont été déterminées. L'étude de l'influence des paramètres opérationnels de température, de pH, de temps de contact et de la concentration initiale en colorant a été ainsi menée par la suite.les deux modèles empiriques. Et enfin une comparaison entre les deux types d'adsorbant a été effectuée.

IV.2 Matériels et produits utilisés

IV.2.1 Matériels utilisés

c) Appareillage électrique

- pH mètre : HANNA instruments HI8519N.
- Balance analytique : Sertorius LP620P (Précision 0.01g)
- Agitateur OVAN model MCGI5E.
- Etuve type UNB 400 (Germany).
- Spectrophotomètre UV- visible de type SHIMADZU (UV mini 1240) l'analyse a été faite dans des cuves en quartz et en verre de langueur 1cm.
- FTIR (Fourier transforme Infrared) Spectrophotomètre infrarouge.

d) Verrerie

- Béchers (50, 100, 150, 600, 1000, 2000 ml),
- Eprouvettes (50, 100, 500 ml),
- Pipettes (1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 ml),
- Fioles (200, 250, 500, 1000, 2000 ml),
- Cristallisoir,
- Tubes à essais,

IV.2.2 Produits utilisés

Pour la réalisation de ce travail, les colorants et les matériaux naturels utilisés comme adsorbants sont comme suit :

IV.2.2.1 Les colorants

On a utilisé deux colorants organiques :

- bleu de méthylène (MB), C'est un dérivé de phénothiazine**,** et est un colorant cationique**,** il existe comme une poudre vert foncé, Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable**.**
- Orange de méthyle, Méthylorange (MO), il existe comme une poudre orangé, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour les dosages acido-basiques.

a) Préparation des solutions

Pour réaliser les différents expériences d'adsorption, on a préparé des solutions mères en colorants d'un volume de 1 L à une concentration C_0 = 1000 mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 1g de colorant dans 1 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.



Figure IV.1 : méthyle orange.



Figure IV.2 : bleu de méthylène.

b) Détermination de λ_{max}

Pour chaque colorant, la mesure de λ_{max} a été faite avec des solutions de concentrations 10mg/L en colorant préparées par dilution à partir de sa solution mère (C_0 = 1000 mg/L) obtenue précédemment. Les résultats obtenus sont présentés respectivement dans le Tableau 1 suivants :

Tableau IV. 1 : Valeur de λ_{max} des différents colorants utilisés.

Colorant	Concentration	λ_{max}
Méthyle orange	10 mg/L	512 nm
Bleu de méthylène	10 mg/L	440 nm

c) Courbes d'étalonnage de l'appareil

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants variait entre 0 et 40 mg/L pour les deux colorants. Des valeurs absorbance = f (Concentration) sont présentés respectivement sur les Tableaux (IV.2 et IV.3)

Tableau IV. 2: Valeurs d'absorbance = f (C) à λ_{max} = 512 nm pour le Méthyle orange.

C (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30	40
Absorbance	0	0.152	0.313	0.439	0.445	0.666	0.885	1.227

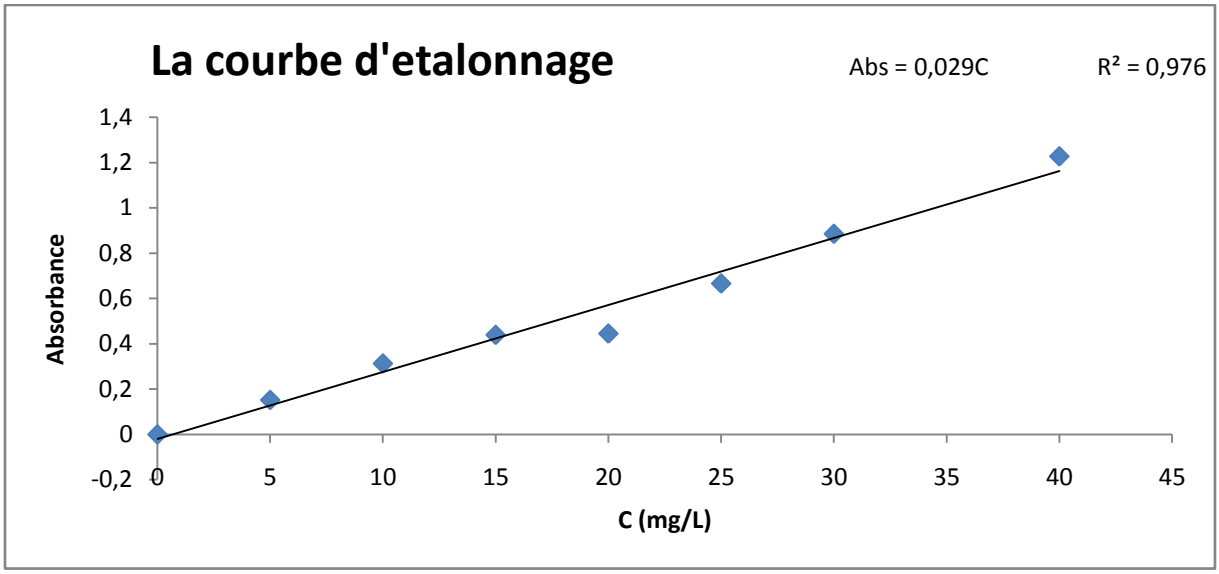


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le méthyle orange.

Tableau IV. 3 : Valeurs d'absorbance = f (C) à λ_{max} = 440 nm pour le bleu Méthylène.

C (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30	40
Absorbance	0	0.024	0.045	0.066	0.091	0.114	0.143	0.168

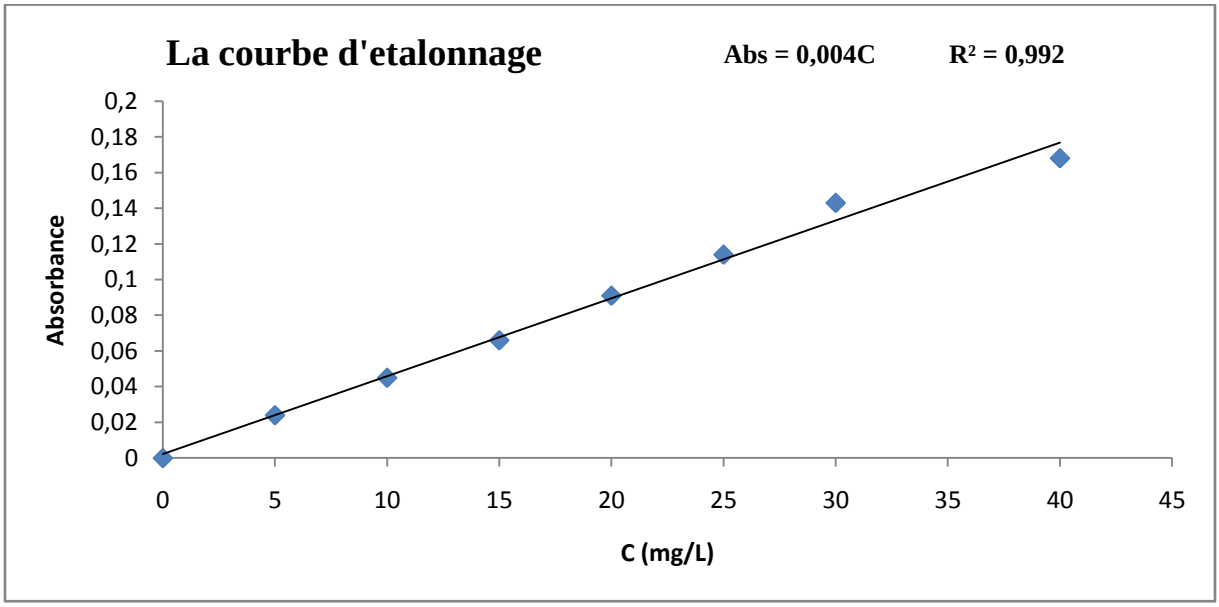


Figure IV.4 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le bleu de méthylène.

IV.2.1.2 Les adsorbants utilisés

Concernant le choix des matériaux utilisés comme adsorbant dans ce présent travail, on a pris en considération les deux paramètres suivants :

- La disponibilité locale de ses substances en grande quantité ;
- Le faible cout et la grande capacité d'adsorption ;

Ainsi, les déchets choisis et utilisés dans ce travail sont :

- la paille de blé (poudre et fibre);
- La bentonite.

IV.2.1.2.1Caractérisation D'adsorbants utilisés

Avant la réalisation des expériences d'adsorption, nous avons procédé à la détermination de quelques paramètres caractéristiques de l'échantillon. Les paramètres examinés sont : humidité (teneur en eau), granulométrie, masses spécifiques réelles et apparente, volume Poreux Total, porosité, surface spécifique et visualisation à l'aide du microscope électronique.

IV.2.1.2.1.1 Caractérisation de la paille de blé

Teneur en eau initiale de l'échantillon

La teneur en eau de l'échantillon est déterminée suivant la norme AFNOR NF V 03-921. Une masse m0 de fibre est mise à l'étuve à 60°C séché pendant 3 à 5 heures jusqu'à l'obtention d'une masse constante m1. L'humidité exprimée en % est donnée par la relation

$$H=\frac{m_0-m_1}{m_1} \qquad \textbf{IV.1}$$

Avec :

m_0 = 10.01g

m_1 = 9.59 g

D'où H = 0.044

H = 4.38%

Granulométrie

L'analyse granulométrique de notre échantillon est déterminée par passage d'une prise d'essai de paille de blé séché à travers une série de tamis. Les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0.4mm ont été considérés pour les essais d'adsorption

Masses spécifiques réelles

La paille de blé réduit en poudre comme autre poudre fine tendent à emprisonner l'air dans ces pores, et pour déterminer la masse spécifique réelle de la paille de blé, la méthode suivante est proposée :

- Un pycnomètre taré à vide puis pesé contenant une quantité de poudre de masse m.
- Taré ensuite de nouveau et pesé après avoir ajouté le méthanol jusqu'à remplissage (m_1).
- D'autre par le pycnomètre rempli du méthanol et pesé (m_2) et on utilise la relation suivante :

$$\rho_{réelle} = \frac{m.\rho_{meth}}{m_2 - m_1} \qquad \textbf{IV.2}$$

Où :

$\rho_{réelle}$: La masse spécifique réelle de la paille de blé (poudre) (kg/m^3).

ρ_{meth}: La masse volumique du méthanol ρmeth : 791.80 kg/m^3

m : La masse du poudre de la paille de blé, m = 10^{-4} kg

m_1 La masse du méthanol ajouté, m_1 = 5.308*10^{-2} kg

m_2 La masse du méthanol qui peut remplir le pycnomètre, m_2 = 5.310*10^{-2} kg

La masse spécifique réelle de la paille de blé (poudre) : **$\rho_{réelle}$ = 3959 kg/m^3**

Masse Spécifique Apparente

Une éprouvette lavée et séchée contient une masse et volume correspondant de la paille de blé, la masse spécifique est donnée par la relation

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \qquad \textbf{IV.3}$$

Avec,

m : masse de la paille de blé ; m = 1.43*10^{-3} kg

V : volume correspondant des fibres, V=5*10^{-6} ml

ρ_{app}: masse spécifique apparente des fibres (kg/m^3),

D'où : La masse spécifique apparente des fibres : **ρ_{app} = 286 kg/m^3**

Volume Poreux Total

En utilisant la relation

$$V_{pt} = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réel}} \qquad \textbf{IV.4}$$

Vpt = 3.244*10^{-3} m^3/kg

Porosité

La porosité peut être calculée par la relation

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{total}} \qquad \textbf{IV.5}$$

Une éprouvette graduée remplie de paille jusqu'à un volume de 2.5 ml correspondant à une masse M_1.
Ajouter le méthanol jusqu'à 3.5 ml (V_{total}) et noter la masse M_2 et les calculs de l'équation suivante donneƐ.

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{total}} = \frac{\frac{M_2 - M_1}{\rho_{meth}} - V_{exp}}{V_{total}} \qquad \textbf{IV.6}$$

Avec,
V_{exp}= 3.5-2.5 = 10^{-6} m^3.
M_1 : la masse de la poudre qui peut remplir 2.5 ml, $M_1 = 7*10^{-4}$ g
M_2 : la masse totale qui correspond à 3.5 ml, $M_2 = 2.92*10^{-3}$ g

D'où : La porosité : Ɛ = 0.52
Ɛ = 52%

Surface spécifique

Surface spécifique : **a = 3/ρ*r** **IV.7**

Avec :

r =$2*10^{-4}$ m
$\rho_{réelle}$ = 3959 kg/m^3

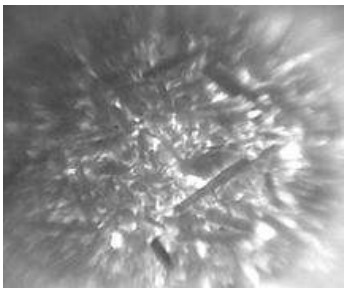
D'où :

a = 3.78 m^2/kg

Morphologie de la paille de blé

Les morphologies des échantillons de poudre et fibre de la paille de blé ont été observées avec un microscope électronique


Image microscopique(x10)


Image microscopique(x40)

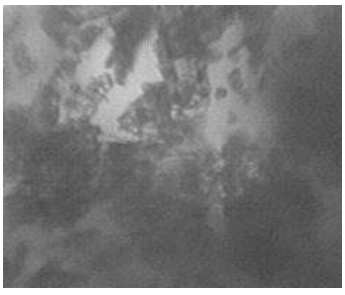

Image microscopique(x100)

Figure IV.5 : Structure fibrique de la paille de blé.

IV.2.1.2.1.2 Caractérisation de la bentonite de Maghnia

La bentonite employée dans ce travail (Figure IV.4) provient du gisement de Hammam Boughrara situé à Maghnia. Elle est caractérisée par une surface spécifique moyennent importante de l'ordre de 80 m2/g et un pH légèrement acide (Tableau IV.4). Sa composition en oxydes métallique est diversifiée (Tableau IV.5).



Figure IV.6 : La bentonite de Maghnia.

Tableau IV. 4 : Caractéristiques physico-chimique de la bentonite de Maghnia. **[97 ,98]**

Surface spécifique (m^2/g)	**Cations échangeables (meq/100g)**				**PH**
	Ca^{2+}	**Mg^{2+}**	**Na^{+}**	**K^{+}**	
80	30.6	12.8	36.2	9.5	6.2

Tableau IV. 5 : Composition chimique de la bentonite de Maghnia. **[97 ,98]**

	Constituants	**%**
1	SiO_2	69.4
2	Al_2O_3	14.7
3	Fe_2O_3	1.2
4	CaO	0.3
5	MgO	1.1
6	Na_2O	0.5
7	K_2O	0.8
8	MO_2	0.2
9	AS	0.05

IV.3 Préparation des adsorbants

La paille de blé est un adsorbant utilisé dans cette étude.la préparation de cet adsorbant, comprend les étapes suivantes : lavage, séchage, broyage et finalement le tamisage.

IV.3.1 Lavage

Cette opération consiste à débarrasser l'échantillon de toutes les impuretés. Le lavage est réalisé avec l'eau distillé jusqu'à que l'eau de lavage soit incolore.

IV.3.2 Séchage

A la fin du lavage la paille de blé est séchée à l'air libre pendant plusieurs jours (3 à 5 jours) ensuite mise à l'étuve à 60°C pendant 3 heures.

IV.3.3 Broyage – Tamisage

Le broyage a été réalisé à l'aide d'un moulin électrique donnant des grains de petite taille. Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur. Les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0.4mm ont été considérés pour les essais d'adsorption.



Figure IV.7 : La poudre de la paille de blé



Figure IV.8 : la fibre de la paille de blé

IV.4 Activation chimique du matériau lignocellulosique

Les différentes classes du polymère ont subi séparément des traitements chimiques dans le but d'activer leurs sites avant de les mettre en contact avec les solutions colorantes. Chaque échantillon a été divisé en trois catégories dont deux sont traité comme suit :

IV.4.1Traitement par H_2SO_4

Le premier batch consiste à mettre en contact l'échantillon (20g) avec une solution (0.2N) H_2SO_4 (V=100ml) pendant 8 heures sous une agitation continue, rincé avec de l'eau distillé jusqu'à un pH 6.5 et séché à 60°C. Le produit obtenu est appelé « H-sorbant ».

IV.4.2Traitement par $Ca(OH)_2$

La moitie de H-sorbant a été soumise avec une solution 0.25g/l $Ca(OH)_2$ pendant 8 heures sous une agitation continue et rincée à l'eau distillé jusqu'à pH 7 et séché à 60°C. Il est appelé « Ca-sorbant ».le troisième échantillon non traité est appelé « NT-sorbant ».

A ce stade la paille de blé sous ses trois formes est prête pour les tests d'adsorption.

IV.5 Caractérisation spectrale de la paille de blé après traitement

L'analyse des spectres FTIR nous permet d'identifier et de confirmer la présence des groupes caractéristiques de chaque polymère, la modification chimique du polymère si elle existe peut apparaitre par une simple comparaison avec le spectre original en se basant sur les données théorique concernant le mode vibrationnel de quelques groupe chimique.

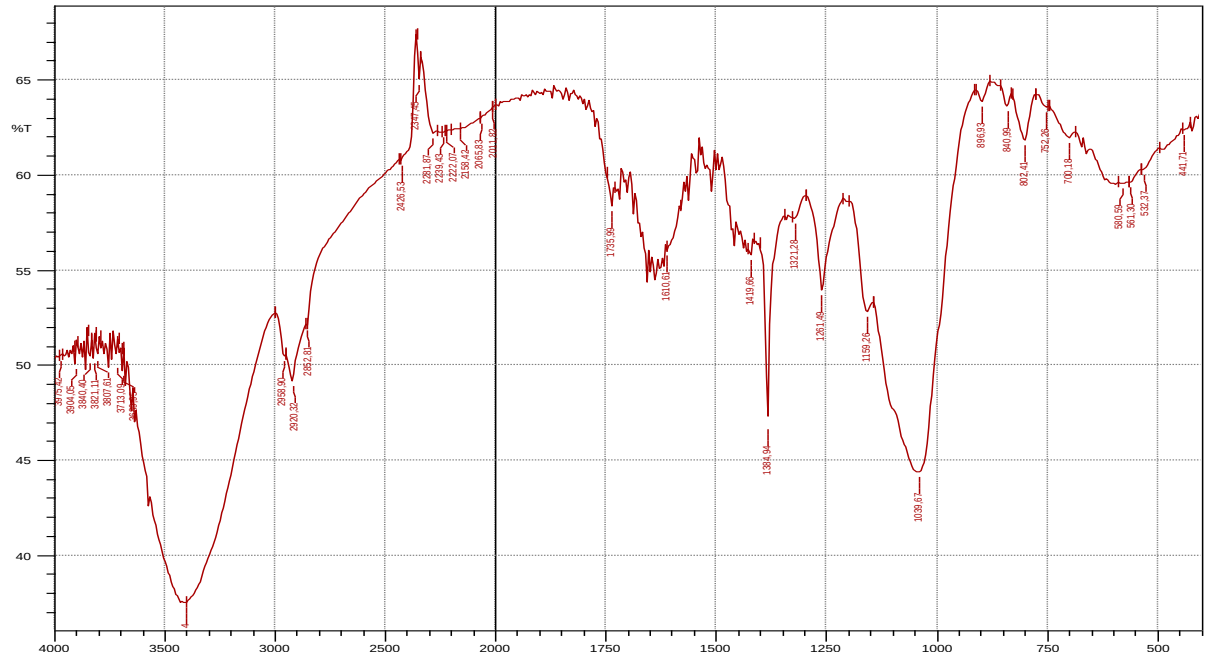


Figure IV.9 : Spectre FTIR de la paille non traitée

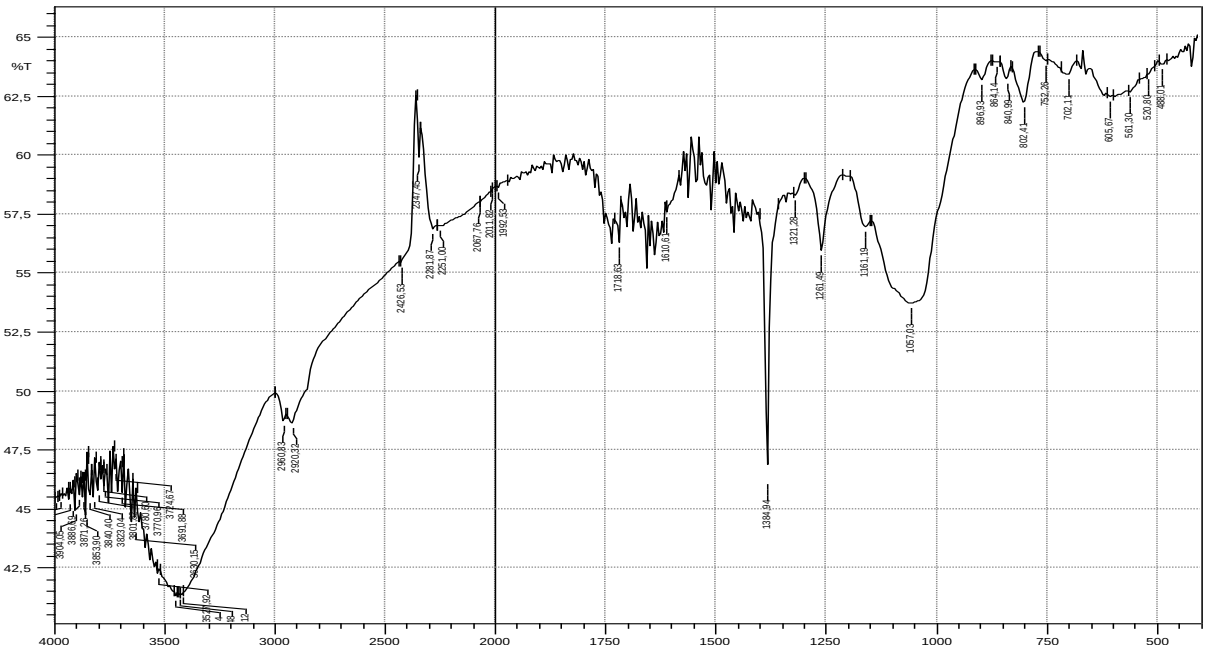


Figure IV.10 : Spectre FTIR de paille traitée avec H_2SO_4

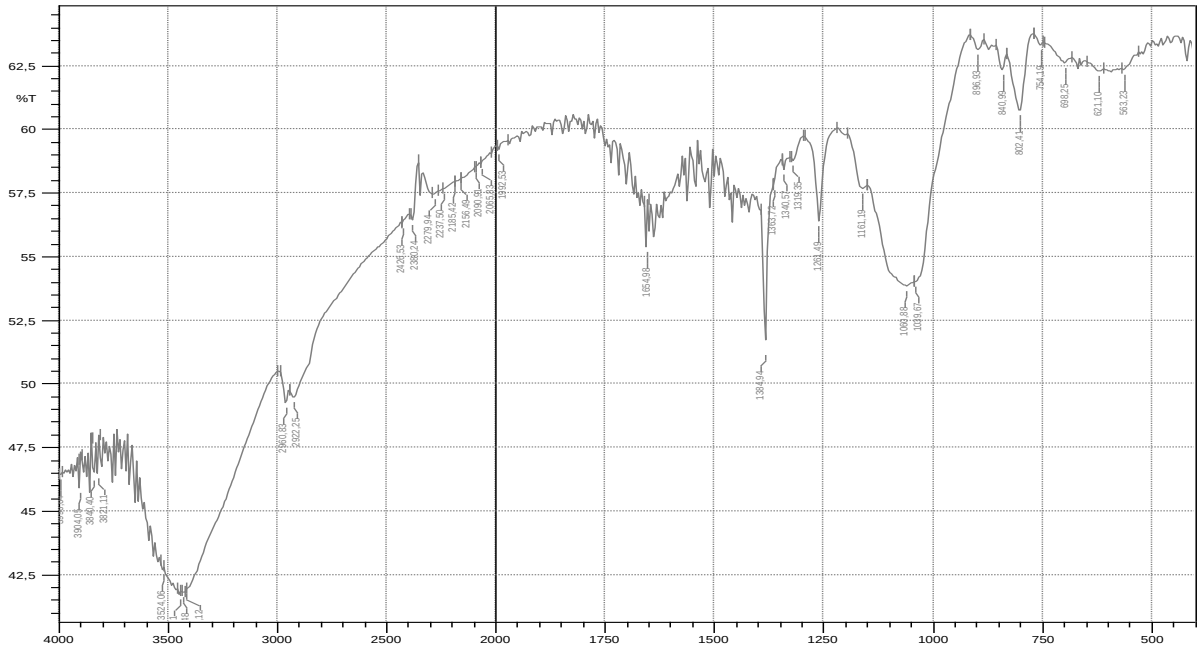


Figure IV.11 : Spectre FTIR de la paille traitée avec $Ca(OH)_2$.

Les spectres FTIR de la paille de blé brute et traitée obtenus par le spectromètre montrent des pics relativement intenses à 3689, 1635 et 1050 cm^{-1}, et mois intenses à 2920, 2852, 1735, 1610, 1419, 1377, 1321, 1039 (figure). Toutes ces bandes peuvent bien être associées à la structure lignocellulosique des fibres de la paille de blé **[99].** La région des pics 3689-3433 cm^{-1} est attribuée à la liaison O-H et les pics 1635 et 1050 cm^{-1} indiquent respectivement N-H amide et l'hydroxyde C-O. le pic 2852 cm^{-1} caractérise la liaison C-H dans la majorité des matériaux organiques, tandis que les pics de la région 1419-1450 et 1320 cm^{-1} sont attribuées aux groupes hydroxydes de la structure cellulose. La région des bandes d'adsorption 1730-1740 cm^{-1} dénote la présence de carboxylique ester (C=H) est associe à l'estérification des groupes d'hydroxyle de fibres lignocellulosiques **[100],** la bande 1740 qui correspond au méthyle ester, enrichie en général la partie des vaisseaux cellulaire du végétal (au niveau de la tige) **[101].**

Le changement de la structure des fibres de la paille de blé après traitement au H_2SO_4 et au $Ca(OH)_2$ apparait clairement près des région de 3400 et 1745-1000 cm^{-1} avec l'apparition de nouveaux pics à 1330, 1450, 1550,1625, 1665 et 1745 cm^{-1} pour H-paille (figure) attribués respectivement aux groupement (O-H), amide II, amide I, et carbonyle. Le pic à 2923.9 cm^{-1} est remplacé par 2854 cm^{-1} qui représente également une caractéristique des matériaux organiques. Pour l'échantillon Ca-paille (figure), le traitement de H-paille par $Ca(OH)_2$ fait disparaitre les pics à 2854, 1745, 1665, 1550, 1540, 1504 cm^{-1} qui peuvent être responsable de la diminution de la sorption, tandis que les pics à 1650 amide I, 1450 (OH) deviennent moins intenses.

IV.6 Etude de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer la cinétique d'adsorption des colorants par les adsorbants, on a suivi les étapes suivantes :

Dans des Erlenmeyers, on a mis en contact 250 ml de solution contenant le colorant de concentration 10 mg/l avec 250 mg d'adsorbant. Le mélange ainsi obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 300 tr/min et à une température de 25 ± 1 °C. L'expérience pour chaque échantillon va durer une heure et 30 minutes, au cours de cet intervalle de temps des prélèvements de 4 ml de la solution colorante vont être effectués à (t=3, 6, 10, 20, 30, 45, 60, 90 minutes) afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en colorant dans solution au cours du temps. On les a dosés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde (λmax) déjà déterminée précédemment. Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous a permis de déduire sa concentration et ainsi de déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$qt = \frac{C0 - Ct}{m} . V \qquad \textbf{IV.8}$$

q_t : la quantité fixée de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g) au temps t.
C_0 : la concentration initiale en colorant (mg/l).
C_t : la concentration en colorant au cours du temps (mg/l).
V : volume de la solution utilisée (l).
m : la masse de sorbant utilisé (g).

IV.6.1 Cinétique d'adsorption des colorants

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorants, des expériences ont été réalisées sur un volume de 250 ml d'une solution du colorants de concentration égale à 10 mg /l, à pH initial et avec une masse de 250mg de différant adsorbants. A des intervalles de temps régulier, on effectue des prélèvements. Ils sont analysés par spectrophotomètre UV/Visible. Les figures (IV.12 ; IV.13 ; IV.14) illustre les variations de la quantité adsorbée du colorants en fonction du temps.

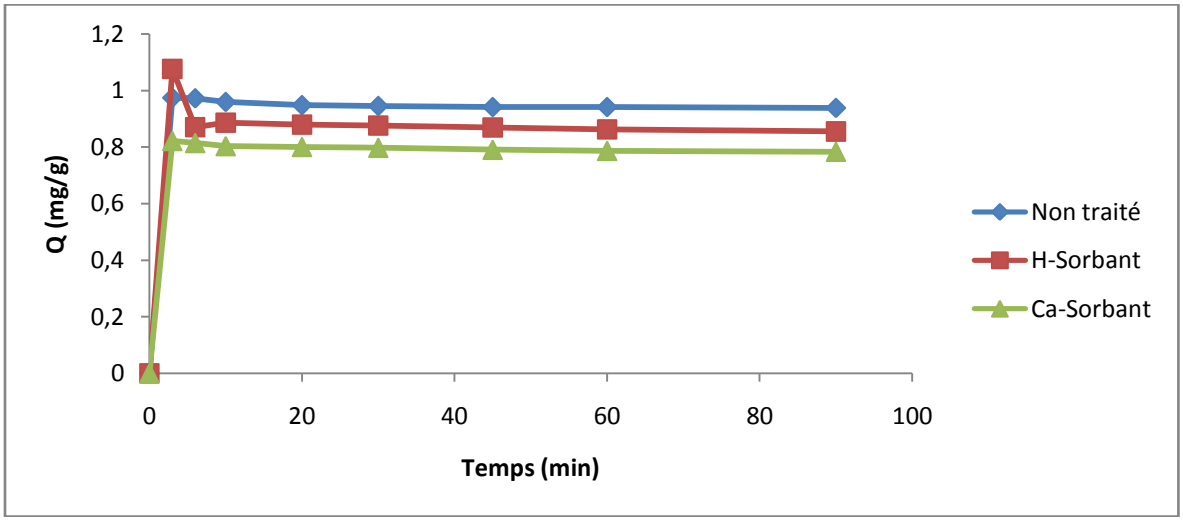


Figure IV.12 : Cinétique d'adsorption du méthyle orange sur les différentes formes de la paille. (C_0 = 10 mg/L, m= 250mg, V=250ml, T = 25°C, 300 rpm).

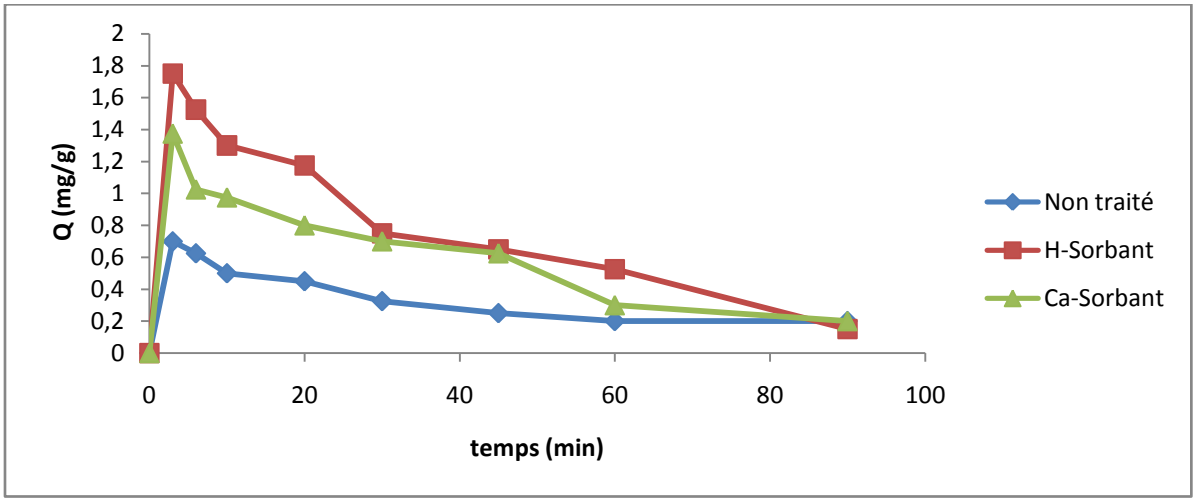


Figure IV.13 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthyle sur les différentes formes de la paille. (C_0 = 10 mg/L, m= 250mg, V=250ml, T = 25°C, 300 rpm).

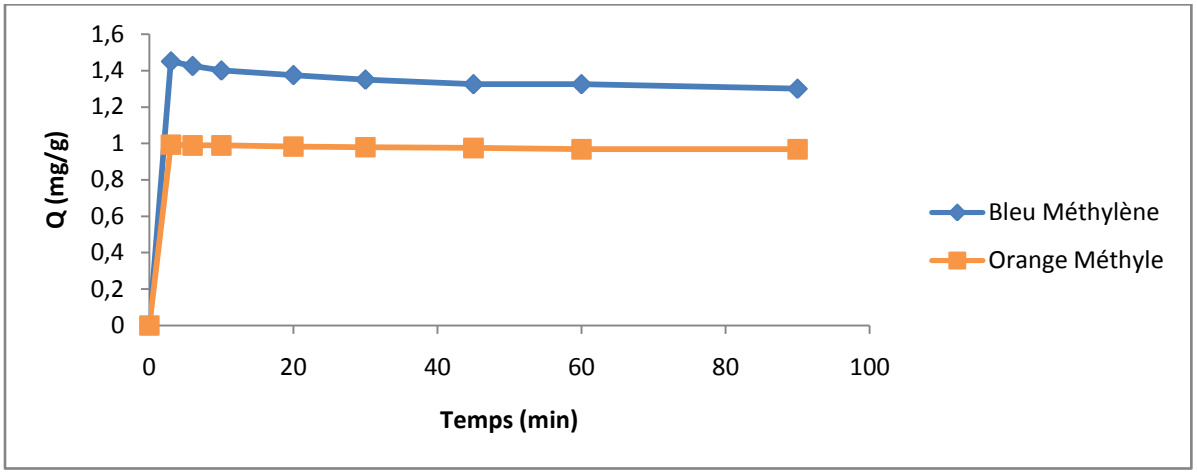
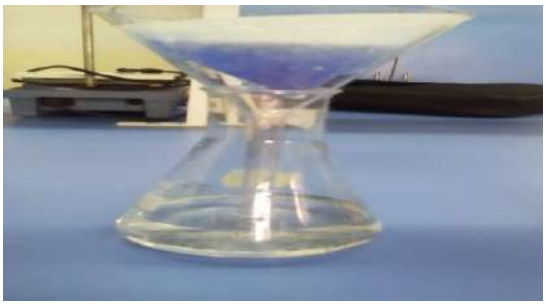


Figure IV.14 : Cinétique d'adsorption du méthyle orange et bleu de méthylène sur la bentonite (C_0 = 10 mg/L, m= 250mg, V=250ml, T = 25°C, 300 rpm).

Nous ne constatons que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et méthyle orange présente deux étapes distinctes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Nous considérons que l'adsorption du BM et MO sur les différant adsorbants est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 5min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 90min de réaction.



Avant adsorption

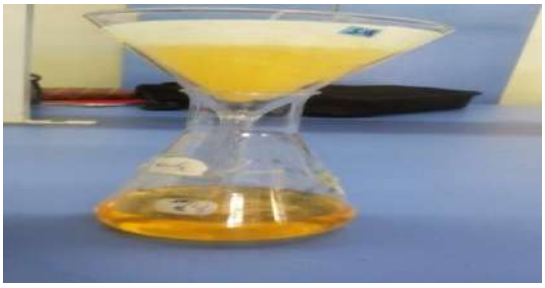


Après adsorption

Figure IV.15 : Bleu de méthylène avant et après adsorption sur la paille de blé.



Avant adsorption



Apres adsorption

Figure IV.16 : Méthyle orange avant et après adsorption sur la paille de blé.

IV.6.1.1 Etude des modèles cinétiques

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans l'utilisation optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle. Deux équations cinétiques simples sont largement utilisées comme modèles de connaissance des phénomènes qui prédominent les processus d'adsorption des systèmes : Les équations de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre.

a) Equation du pseudo premier ordre

$$log\,(qe - qt) = logqe - \left(\frac{K1}{2.303}\right)t \qquad \textbf{IV.9}$$

b) Equation du pseudo second ordre

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_e q_e^2} - \frac{t}{q_e} \qquad \textbf{IV.10}$$

Les paramètres des deux équations pour les deux colorants ont été déterminés (tableau 1 et 2) et nous ont permis de calculer la quantité adsorbée théorique et de tracer son évolution en fonction du temps puis de la comparer avec les valeurs expérimentales (figures IV.17, IV.18 IV19, IV20) Ces figures mettent en évidence les résultats de l'application des deux modèles

cinétiques à notre système. Il semblerait que cette adsorption (pour les colorants) soit bien représentée par le modèle cinétique de pseudo second ordre.

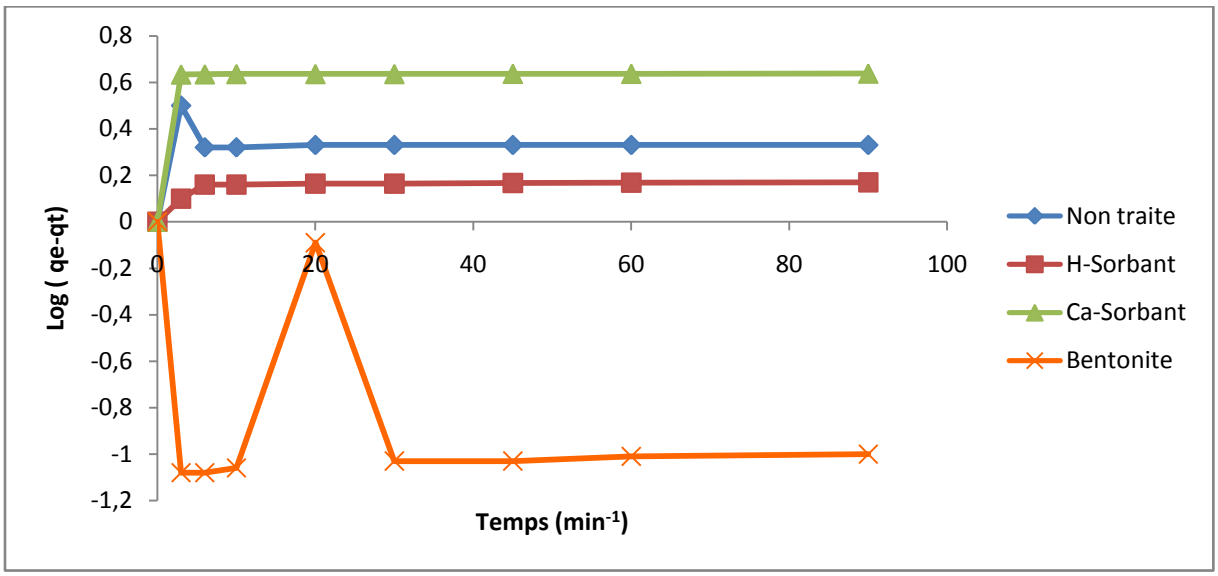


Figure IV.17 : Présentation du pseudo premier ordre sur la cinétique d'absorption du méthyle orange.

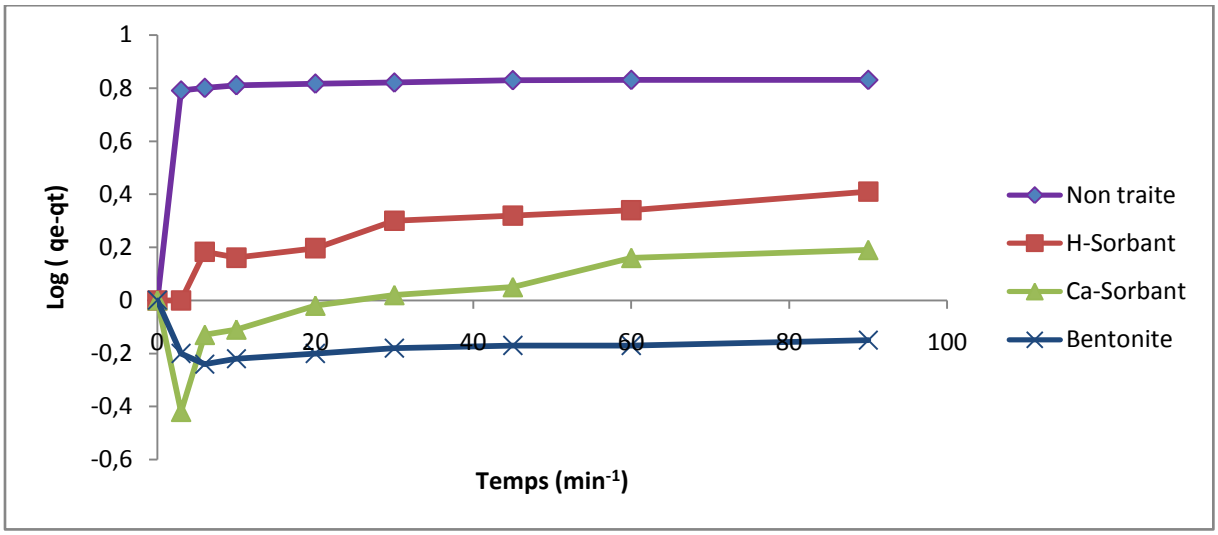


Figure IV.18: Présentation du pseudo premier ordre sur la cinétique d'absorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.6: Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre.

sorbants	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
Méthyle orange			
NT-Sorbant	0	1.33	0.031
H-Sorbant	$-2.303*10^{-3}$	0.11	0.274
Ca-Sorbant	$-4.606*10^{-3}$	1.63	0.133
Bentonite	$-9.212*10^{-3}$	0.50	0.097
Bleu de méthylène			
NT-Sorbant	$-6.90*10^{-3}$	1.85	0.160
H-Sorbant	$-9.21*10^{-3}$	1.09	0.782
Ca-Sorbant	$-9.21*10^{-3}$	0.85	0.579
Bentonite	$-2.30*10^{-5}$	1.184	$4*10^{-5}$

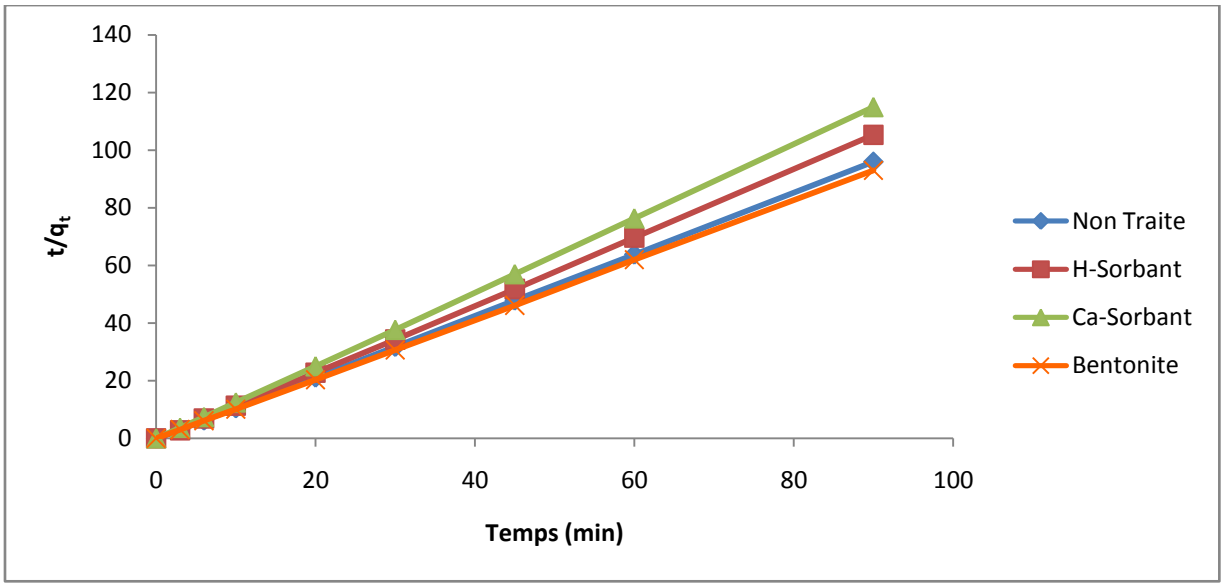


Figure IV.19: Présentation du pseudo second ordre sur la cinétique d'absorption du méthyle orange.

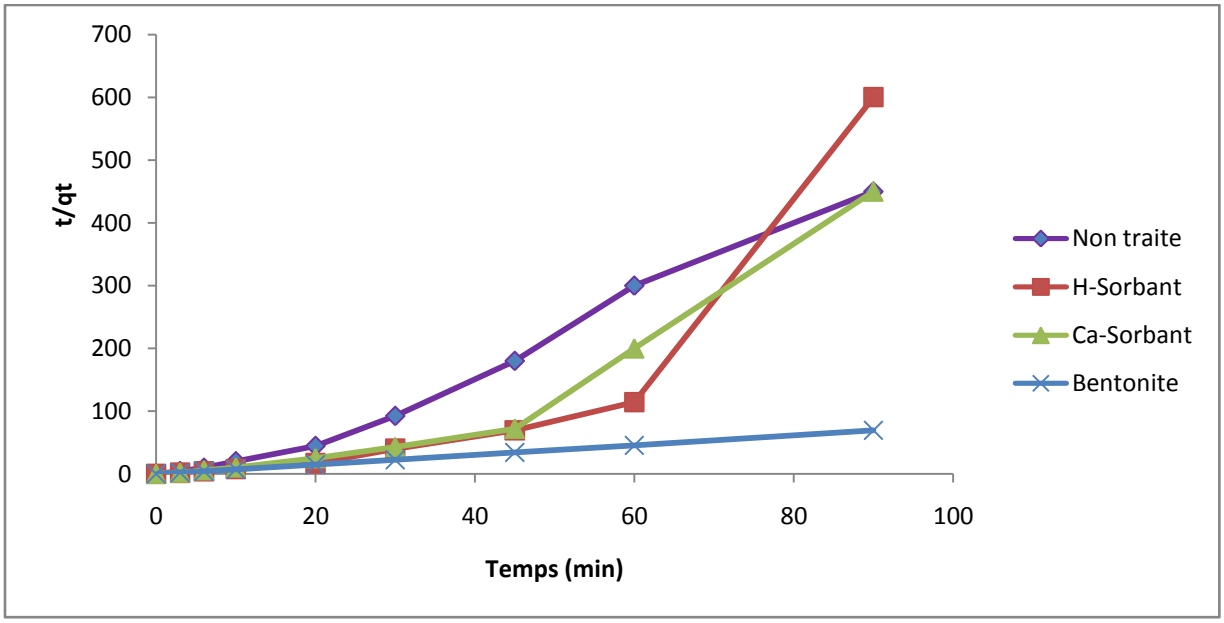


Figure IV.20 : Présentation du pseudo second ordre sur la cinétique d'absorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.7: Paramètres cinétiques du pseudo second ordre.

Méthyle orange			
sorbant	K_e (mg/g min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
NT-Sorbant	5.77	0.96	1
H-Sorbant	2.86	0.85	0.99
Ca-Sorbant	5	0.78	1
Bentonite	6.38	0.93	1
Bleu de méthylène			
NT-Sorbant	2.11	0.18	0.74
H-Sorbant	0.96	0.19	0.97
Ca-Sorbant	0.51	0.21	0.84
Bentonite	1.23	1.30	0.99

De ces deux étapes, nous constatons que la régression pour le deuxième modèle est supérieure à 90 % (**Tableaux 2**),
De ce constat, nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et méthyle orange sur la paille de blé et la bentonite en milieu aqueux est du pseudo second ordre.

IV.6.2 Effet des paramètres opératoires

L'adsorption est influencée par plusieurs paramètres, en particulier : le pH, la température, la concentration initiale, le temps de contact et la taille des particules de l'adsorbant.

IV.6.2.1 Effet de la concentration initiale en colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en colorant sur la cinétique d'adsorption sur chacun des adsorbant, on a fait la même procédure que précédemment mais en utilisant des concentrations en colorants : 5, 15, 20, 30, 40, 50 mg/l, en plus de celle de 10 mg/L.
Les figures (IV.21 ; IV.22 ; IV.23) représentent l'effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption de chacun des colorants par les divers sorbant utilisés.

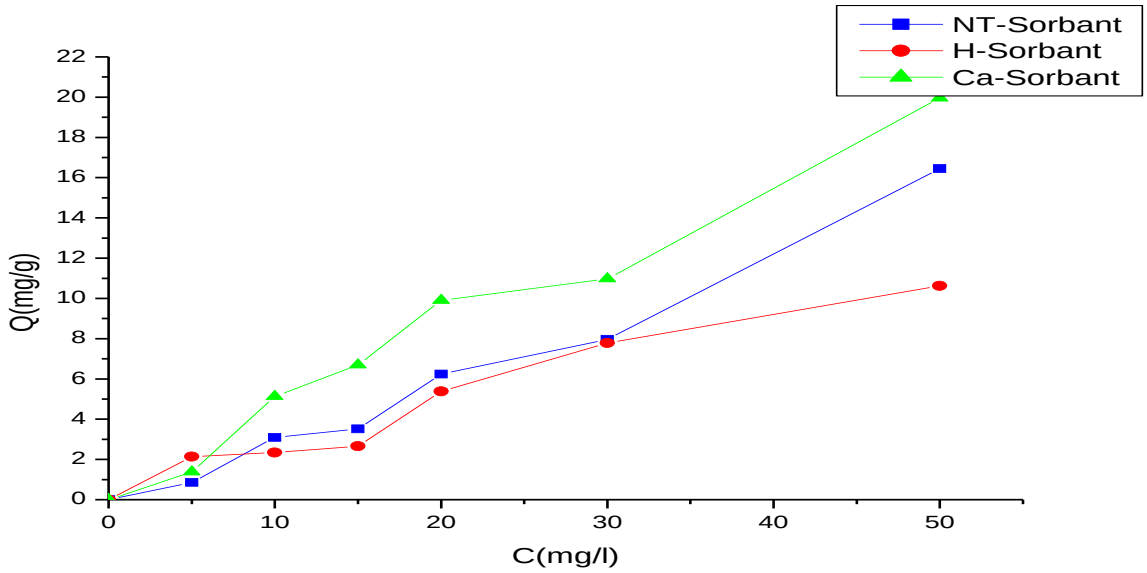


Figure IV.21 : Influence de la concentration initiale de colorant (méthyle orange) en solution sur l'adsorption sur les différentes formes de la paille (pH=3, T°=20C°, 300rpm).

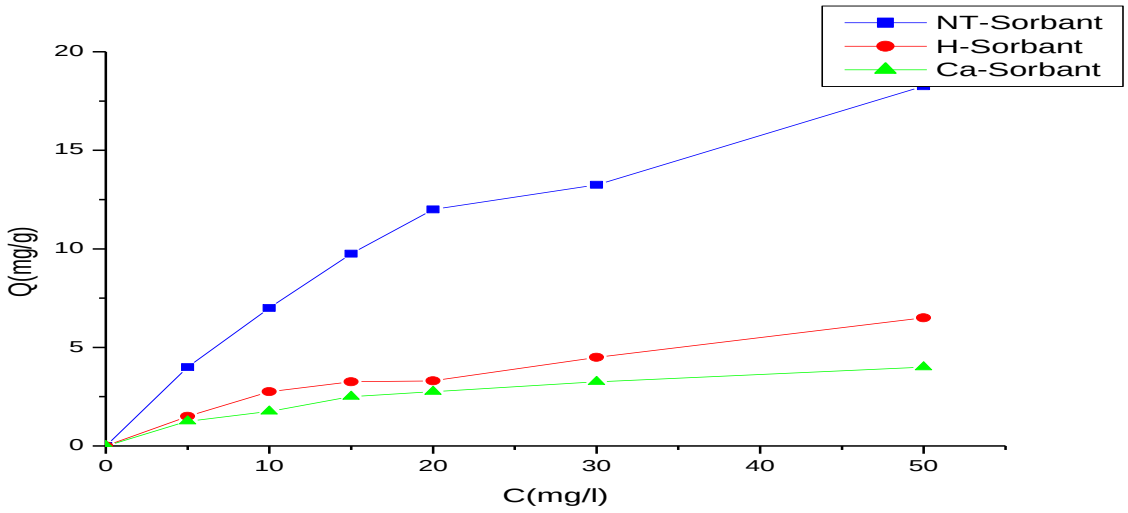


Figure IV.22 : Influence de la concentration initiale de colorant (bleu de méthylène) en solution sur l'adsorption sur les différentes formes de la paille (pH=3, T°=20C°, 300rpm).

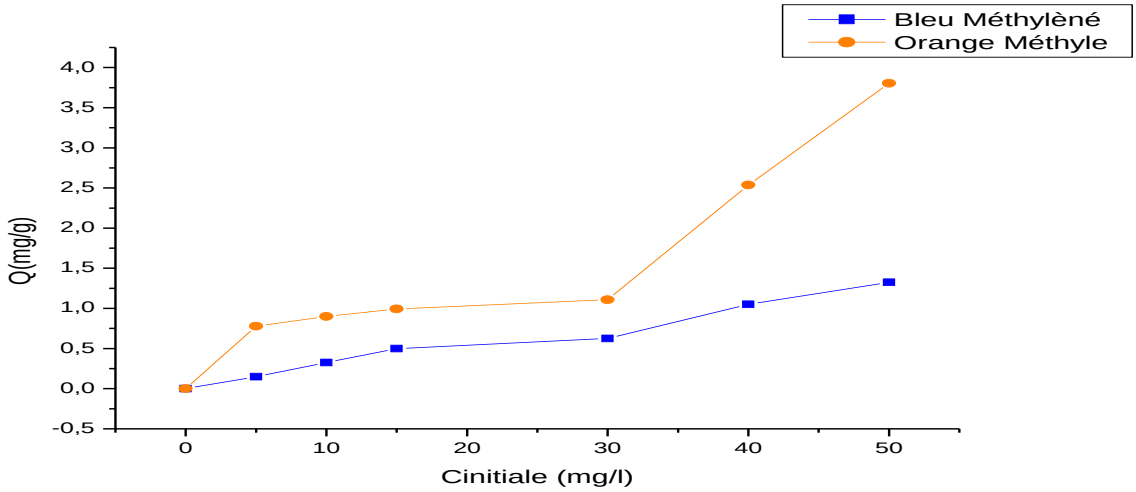


Figure IV.23 : Influence de la concentration initiale de colorant en solution sur l'adsorption sur la bentonite (pH=3, T°=20C°, 300rpm).

Pour un sorbant donné, quel que soit le colorant étudié, la concentration initiale en colorant à un effet certain sur s'adsorption. Plus la concentration initiale en colorant augmente, plus la quantité de colorant adsorbé augmente.

IV.6.2.2 Influence du pH

On effectue la même procédure, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (0,1N) et HCl (0.1N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8). Les résultats obtenus sont représentes dans les figures (IV.24 ; IV.25 ; IV.26).

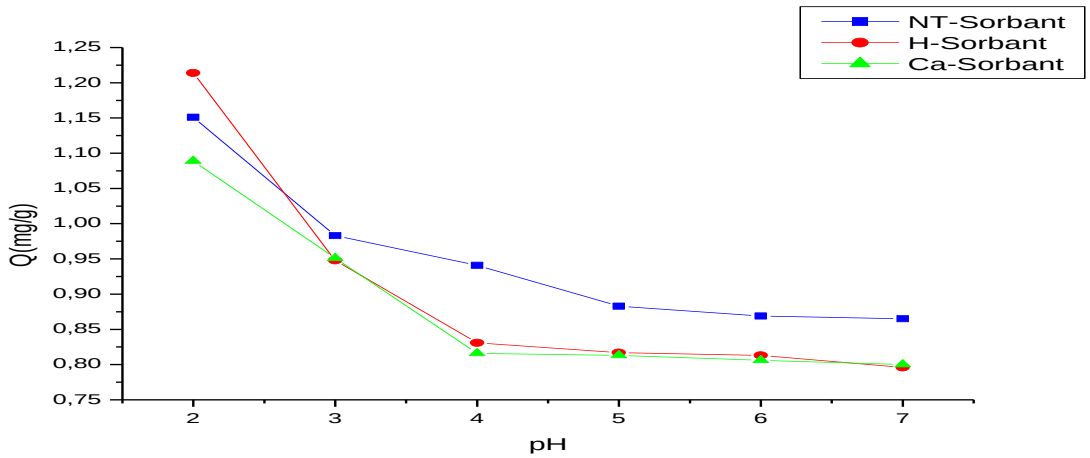


Figure IV.24 : Influence du pH initiale de solution (méthyle orange) sur l'adsorption sur les différentes formes de la paille (T°=20C°, C0=10mg/l, 300rpm).

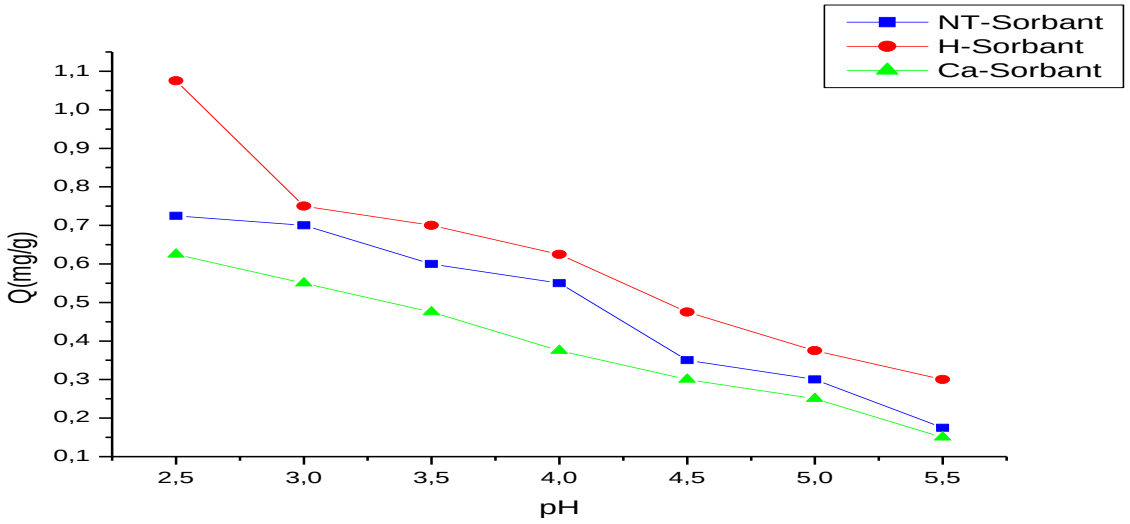


Figure IV.25 : Influence du pH initiale de solution (bleu de méthylène) sur l'adsorption sur les différentes formes de la paille (T°=20C°, C0=10mg/l, 300rpm).

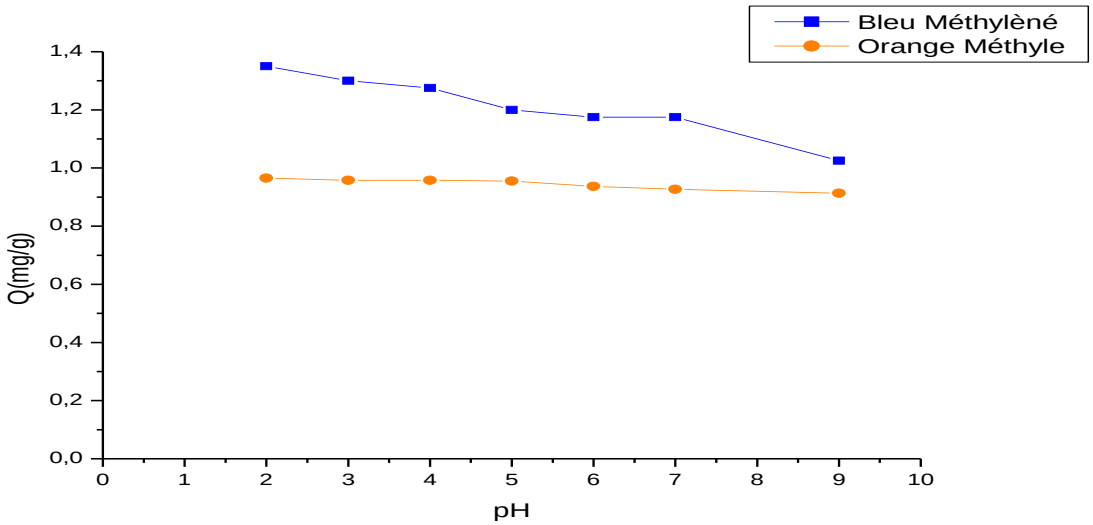


Figure IV.26 : Influence du pH initiale de solution sur l'adsorption sur la bentonite (T°=20C°, C0=10mg/l, 300rpm).

D'après les figures (IV.24 ; IV.25 ; IV.26), l'effet du pH sur l'adsorption des deux colorants dispersés sur les différents adsorbants étudiés est in significatif. On constate d'après les courbes que la capacité d'adsorption pour les deux colorants est au maximum à pH= 2.5 et 2 pour bleu de méthylène et méthyle orange respectivement.

Cela peut être expliqué du fait qu'a des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du colorants (polluants cationiques) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+

diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface .

IV.6.2.3 Influence de la température

En plus du pH, la température peut aussi influencer sur l'adsorption des colorants sur les différents polymères. A cet effet, nous regroupons nos résultats dans les graphes des figures de (IV.27 ; IV.28 ; IV.29).

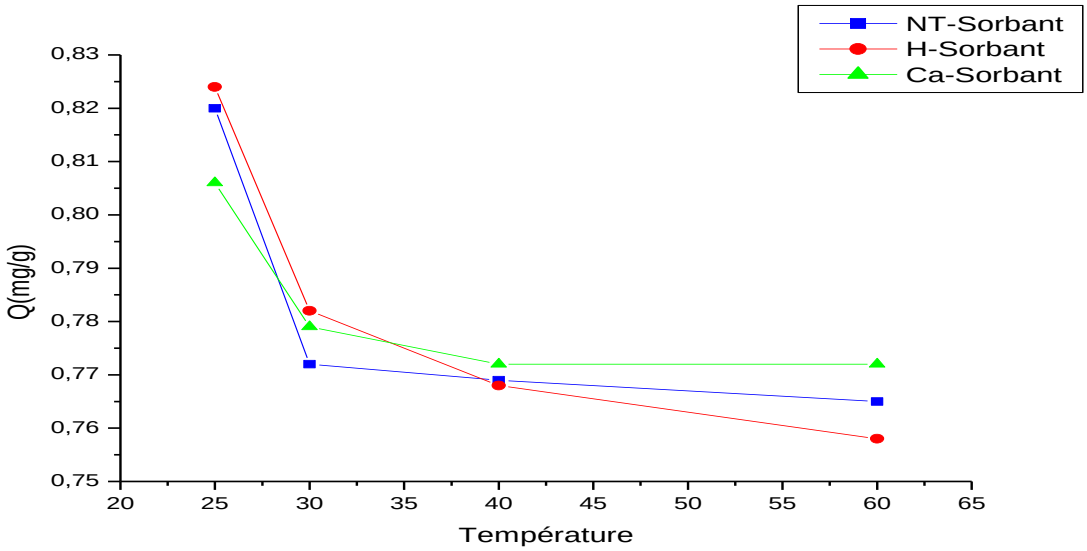


Figure IV.27 : Effet de température sur l'adsorption du méthyle orange sur les différentes formes de la paille (pH=3, C0=10mg/l, 300rpm).

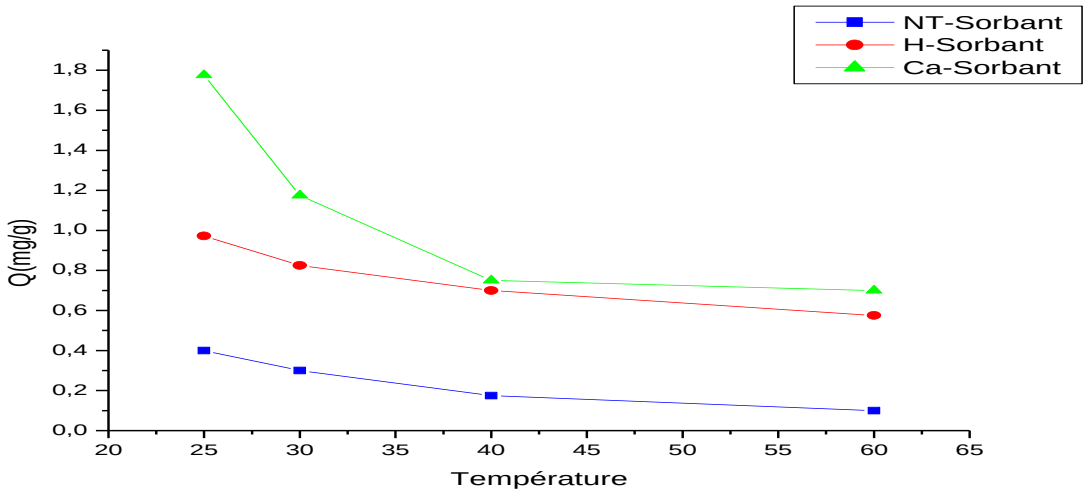


Figure IV.28 : Effet de température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes formes de la paille (pH=3, C0=10mg/l, 300rpm).

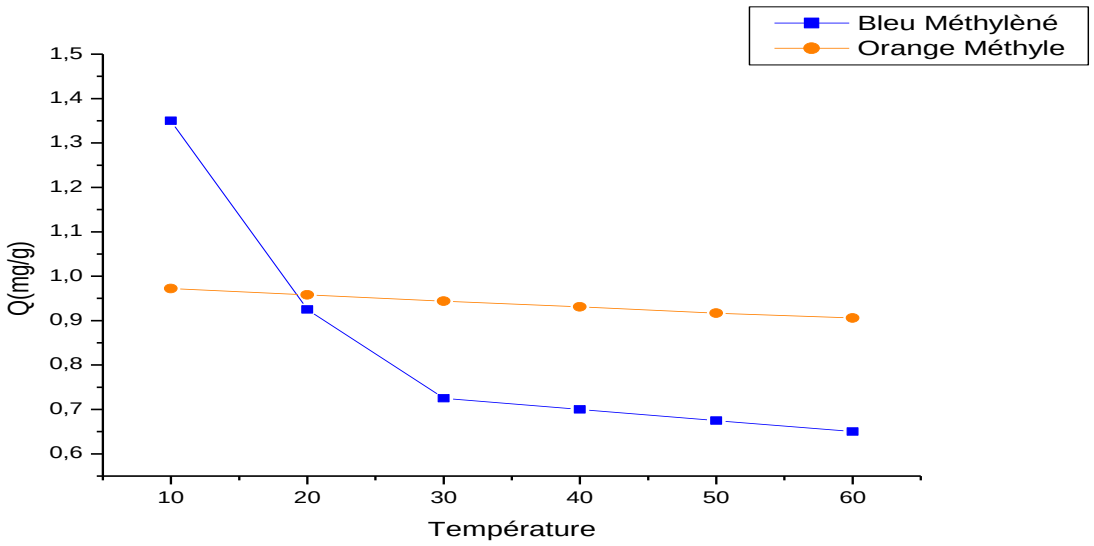


Figure IV.29 : Effet de température sur l'adsorption du bleu de méthylène et méthyle orange sur la bentonite (pH=3, C0=10mg/l, 300rpm).

Les figures (IV.27 ; IV.28 ; IV.29) montrent une diminution de la quantité de colorant lors de l'augmentation de la température. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption ce qui correspond aux interprétations trouvées dans d'autres travaux **[102].** Pour mieux comprendre le phénomène mis en jeu, une étude thermodynamique est menée.

IV.6.2.3.1 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange par la paille de blé et par la bentonite peuvent être liés au coefficient de distribution (k_d) du corps dissous entre la phase solide et la phase liquides par l'équation suivante **[103, 104].**

$$\Delta G° = -R\ T \times \ln k_d \qquad \textbf{IV.11}$$

D'où $$\ln kd = -\frac{\Delta G°}{R.T} \qquad \textbf{IV.12}$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation ci-dessous [28, 29]:

$$k_c = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{M} = \frac{q_e}{C_e} \qquad \textbf{IV.13}$$

R : Constante des gaz parfaits; T : Température; k_d : Coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution.
Les lois de la thermodynamique des solutions de la variation de l'enthalpie libre sont données par la relation suivante:

$$\Delta G° = \Delta H° - T.\Delta S°$$ **IV.14**

En traçant le logarithme du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution k_d, en fonction de l'inverse de la température k_d = f (1/ T), nous obtenons une droite qui nous permet d'appliquer l'équation et déterminer l'enthalpie.
Les valeurs du coefficient de distribution k_d sont rapportées dans les **Tableau IV.8-9**, de même, la droite obtenue à partir de la fonction ln k_d = f (1/ T) est représentée par la figure 13.

Tableau IV.8: Valeurs du coefficient de distribution par rapport à différentes températures pour le bleu de méthylène.

Température (K)	298	303	313	333
K_d (l/g)	0.041	0.030	0.017	0.010

Tableau IV.9: Valeurs du coefficient de distribution par rapport à différentes températures pour le méthyle orange.

Température (K)	298	303	313	333
K_d (l/g)	0.089	0.084	0.083	0.082

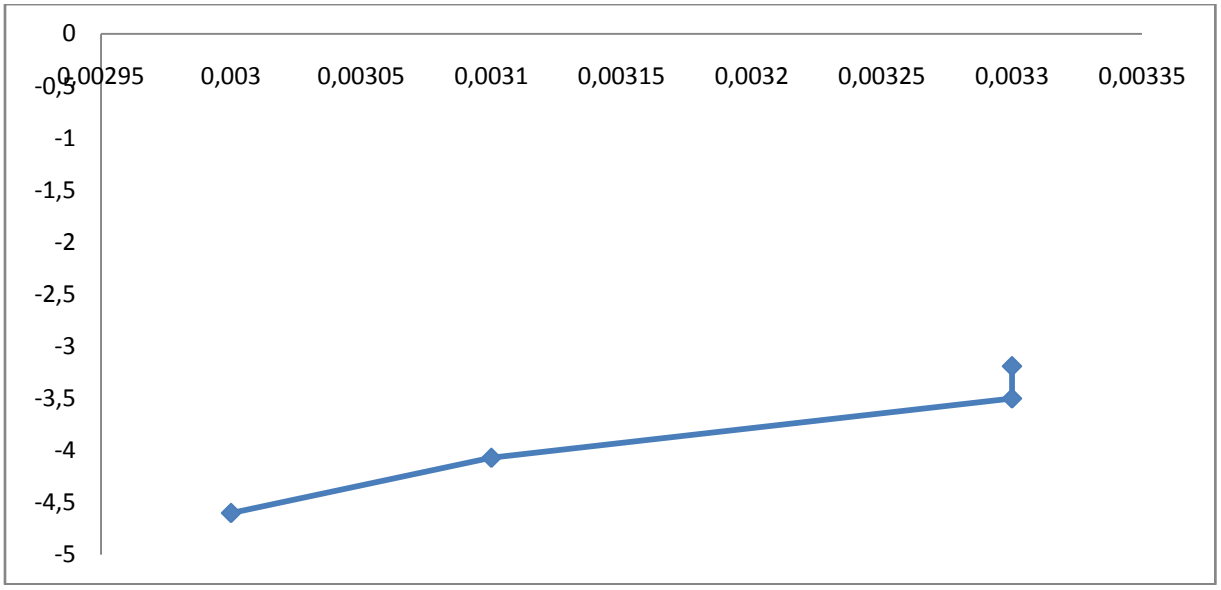


Figure IV.30: Evolution de ln k_d en fonction de 1/ T concernant le bleu de méthylène

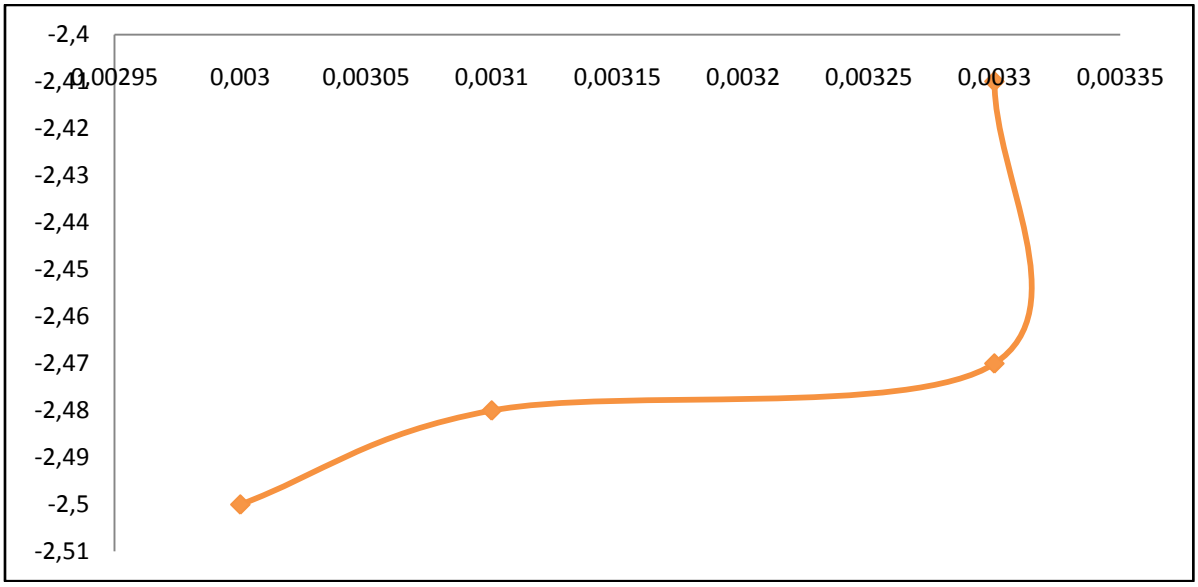


Figure IV. 31: Evolution de ln k_d en fonction de 1/ T concernant le méthyle orange

Tableau IV.10: Paramètres thermodynamiques à différentes températures.

colorants	ΔG^{o}_{ads} (kJ/mol) Vs. Temperature (K)				ΔH^{o}_{ads} (kJ/mol)	ΔS^{o}_{ads} (J/mol K)
	298	303	313	333		
BM	0.78	0.85	0.99	1.27	-3.373	-13.96
MO	0.13	0.14	0.14	0.15	-0.16	-0.47

D'après les résultats trouvés, les valeurs de l'énergie libre $\Delta G°$ sont positives et les $\Delta S°$ et $\Delta H°$ sont négatives (voir tableau IV.10) ce qui explique que le processus d'adsorption est exothermique. Les valeurs négatives de l'entropie indiquent qu'il y a une interaction rapide entre les colorants et la surface du solide **[105].**

IV.6.2.4 Cinétique d'adsorption des colorants par la fibre de la paille de blé

Pour étudier la cinétique d'adsorption des colorants par la fibre on a procéder de la même manière que pour la poudre, les résultats obtenus sont représentent dans la figure IV.32.

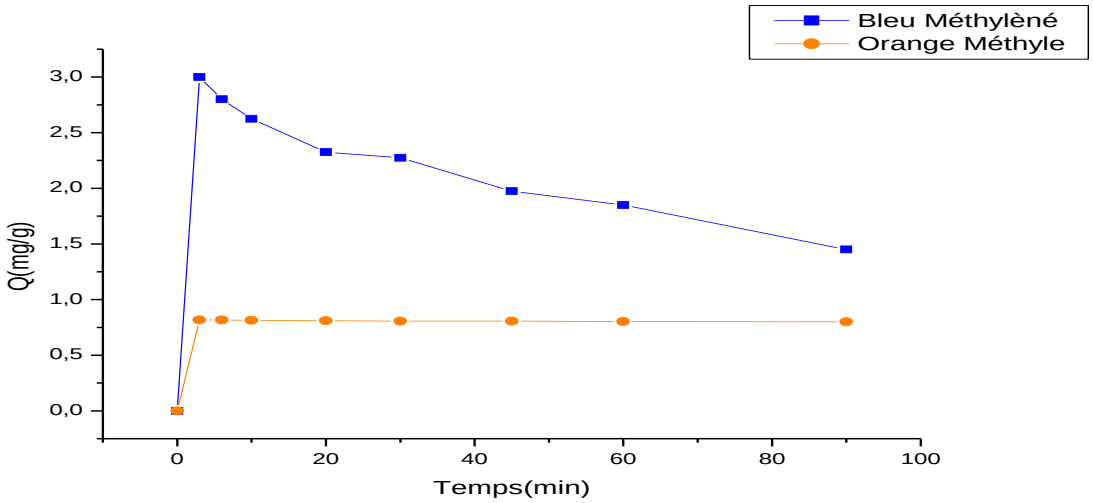


Figure IV.32 : Cinétique d'adsorption du méthyle orange et bleu de méthylène sur la fibre de la paille de blé (C_0 = 10 mg/L, m= 250mg, V=250ml, T = 25°C, 300 rpm).

- **Orange méthyle :** D'après la Figure IV.32 obtenue à pH initial naturel de la solution, on remarque que les quantités fixée de colorant par la fibre non traitée testé est faible indique leur faible affinité pour ce colorant. A l'équilibre, la quantité de colorant adsorbé 0.817mg/g. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 3 min
- **Bleu de méthylène :** D'après la Figure IV.32 obtenue aussi à pH initial naturel de la solution, on remarque que les quantités fixée de colorant par la fibre testé sont fortes indiquant leur forte affinité pour ce colorant, la quantité max de colorant adsorbé 3mg/g d'après un temps égale a 3 min.

IV.6.3 Caractérisation spectrale de la paille de blé après Adsorption

La paille de blé après l'adsorption des colorants a été analysée par FTIR. Les résultats obtenus dans les figures suivantes.

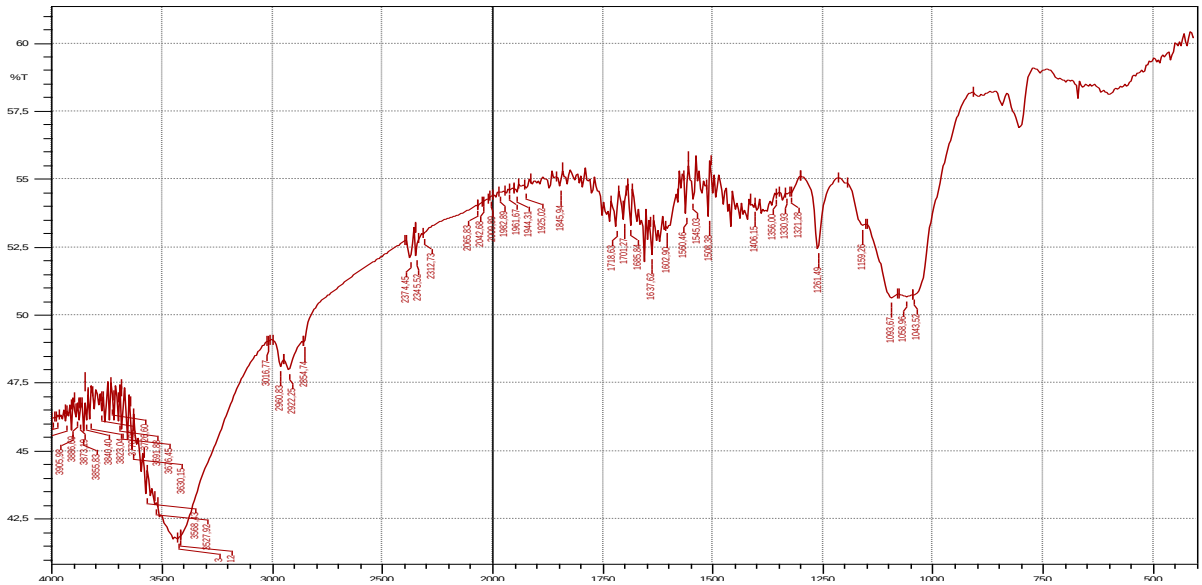


Figure IV.33 : Spectre FTIR de la paille non traitée après l'adsorption du bleu de méthylène.

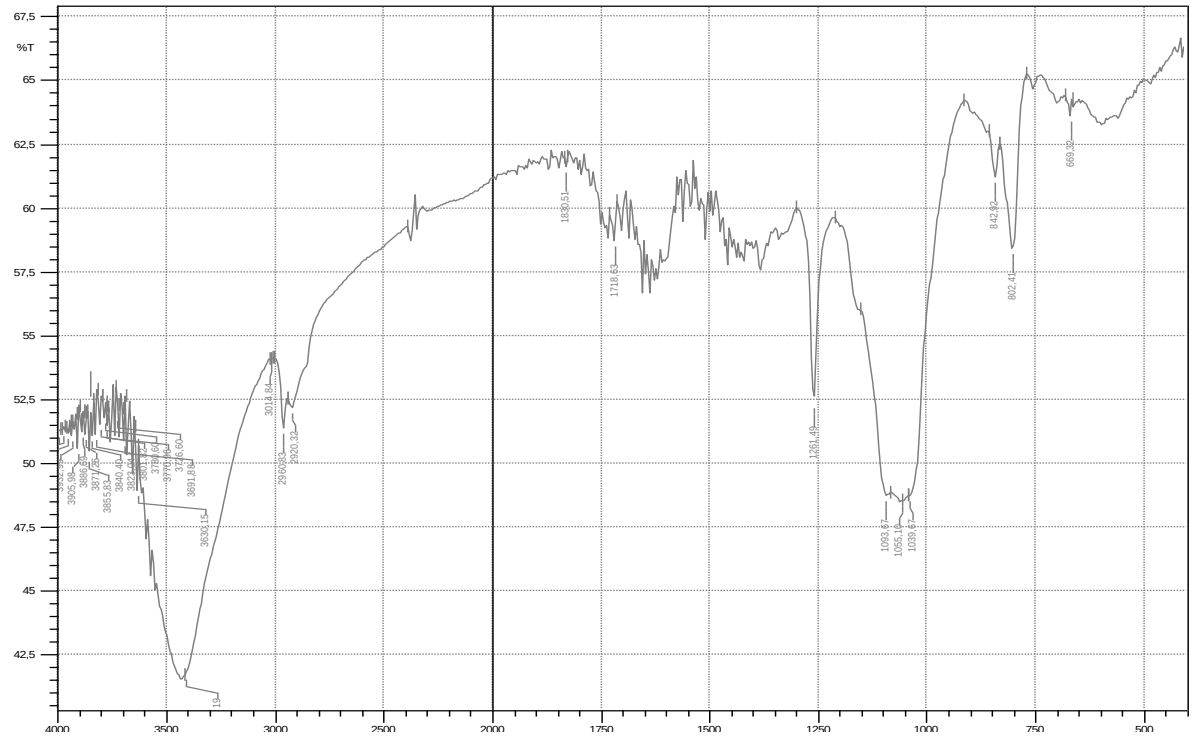


Figure IV.34 : Spectre FTIR de la paille traitée avec H_2SO_4 après l'adsorption du bleu de méthylène.

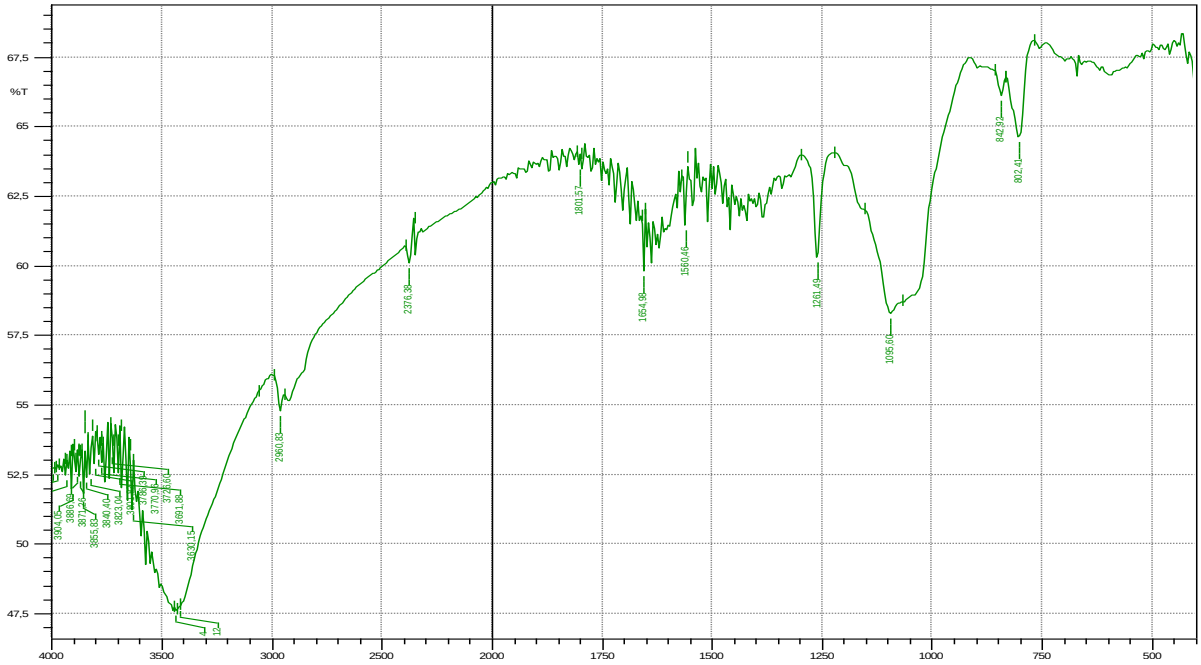


Figure IV.35 : Spectre FTIR de la paille traitée avec $Ca(OH)_2$ après l'adsorption du bleu de méthylène.

Sur les figures (IV.33 ; IV.34 ; IV.35), sont présentés les spectres relatifs à NT-paille, H-paille et Ca-paille après adsorption des colorants. Les pics non spécifiques à 700, 760, 800, 900 cm^{-1} indiquent en générale la présence des acides gras, ester, lipides, et protéines.

IV.7 Isothermes d'adsorption

IV.7.1 Isothermes d'adsorption du méthyle orange sur les différents adsorbants

Les graphes des figures IV.36-39 représentent les isothermes d'adsorption du méthyle orange sur la paille de blé et ses formes traités (NT-Sorbant) ;(H-Sorbant) ;(Ca-Sorbant) et sur la bentonite.

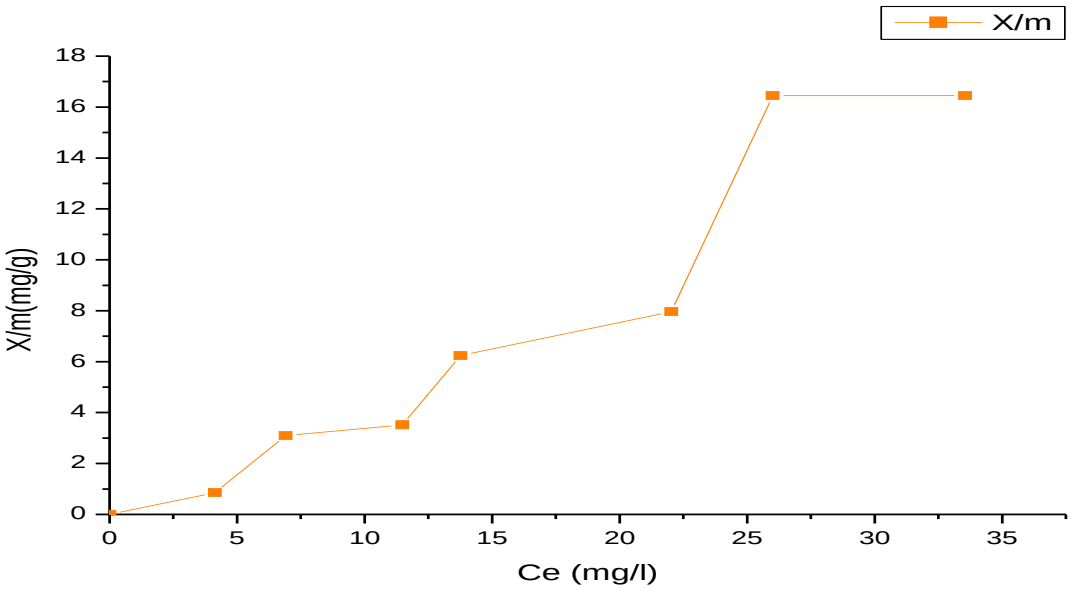


Figure IV.36 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange sur la paille non traitée.

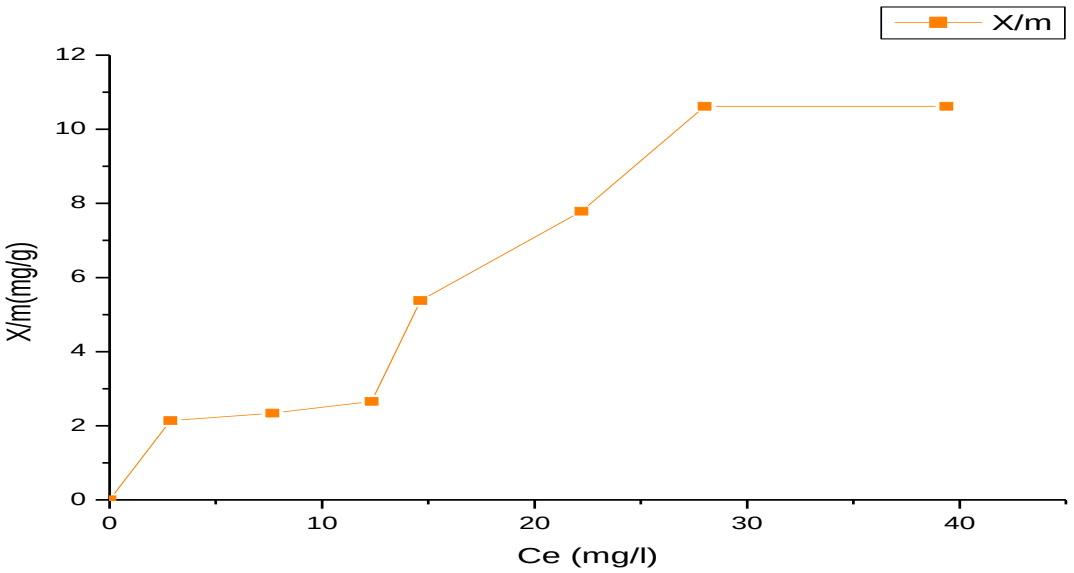


Figure IV.37 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée avec H_2SO_4.

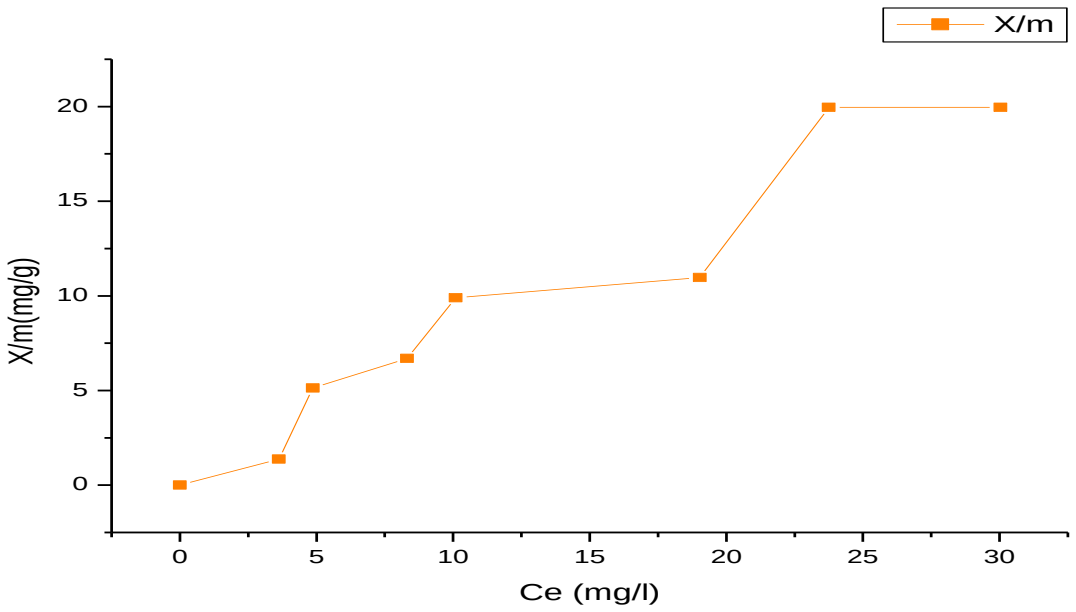


Figure IV.38 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée avec $Ca(OH)_2$.

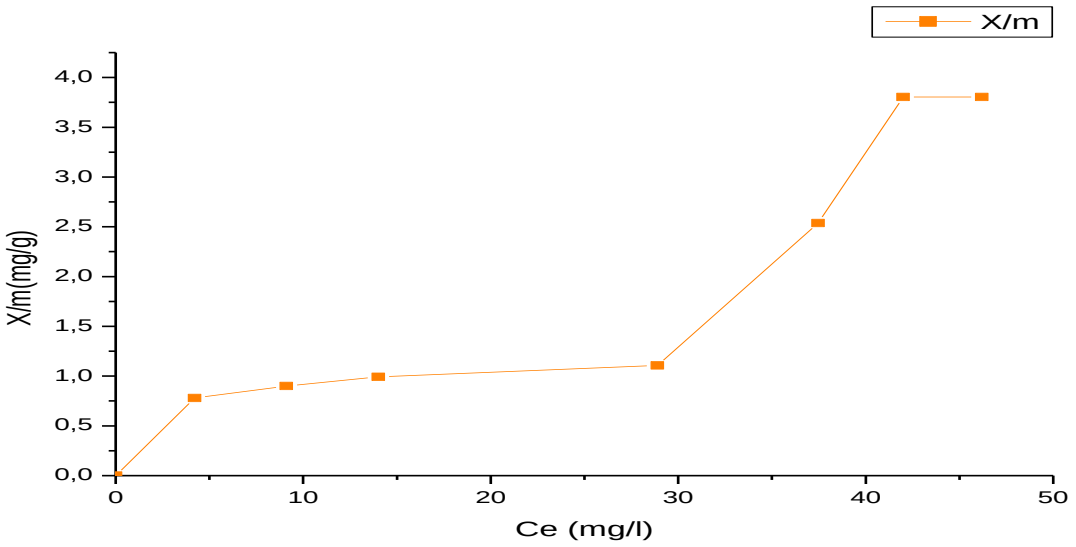


Figure IV.39 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange sur la bentonite.

IV.7.2 Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants

Les graphes des figures IV.40-43 représentent les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la paille de blé et ses formes traités (NT-Sorbant) ;(H-Sorbant) ;(Ca-Sorbant) et sur la bentonite.

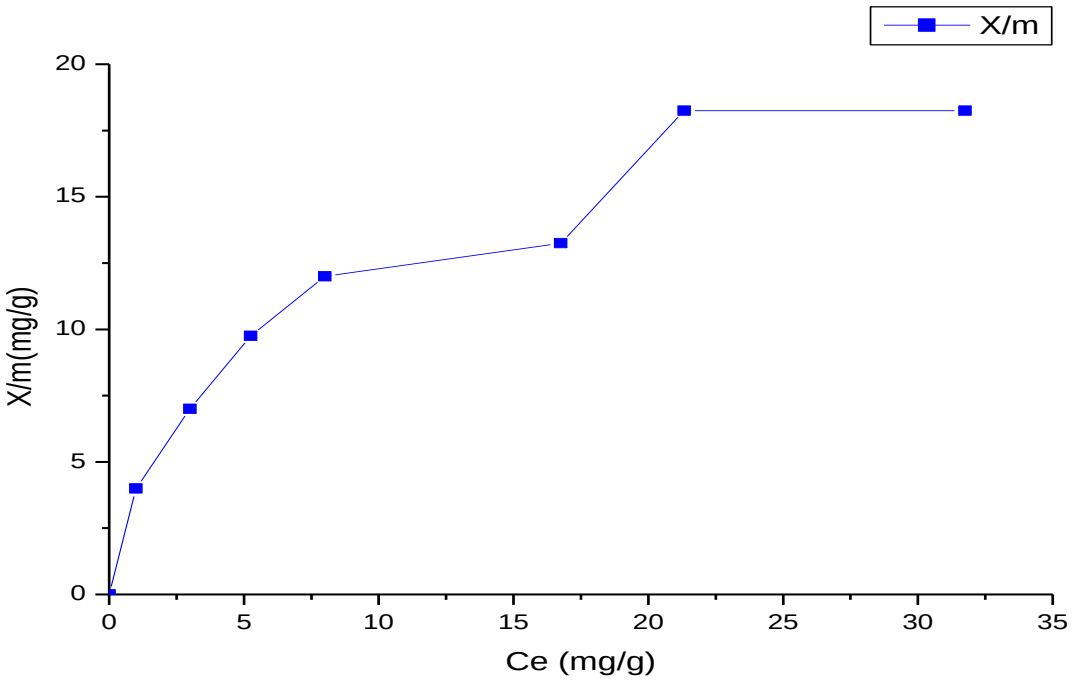


Figure IV.40 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la paille non traitée.

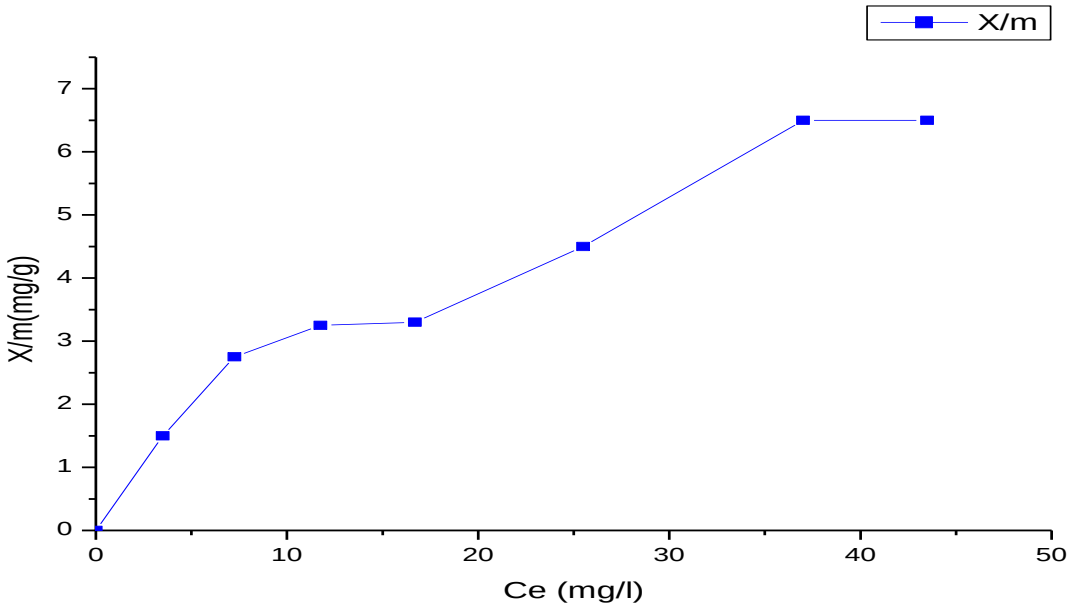


Figure IV.41 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée avec H_2SO_4.

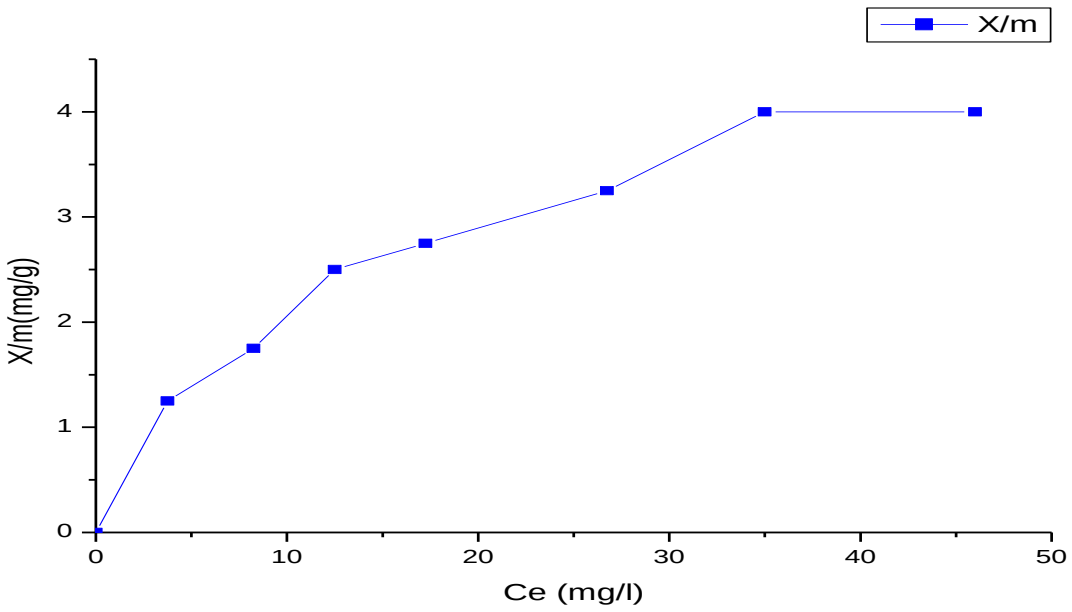


Figure IV.42 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée avec $Ca(OH)_2$.

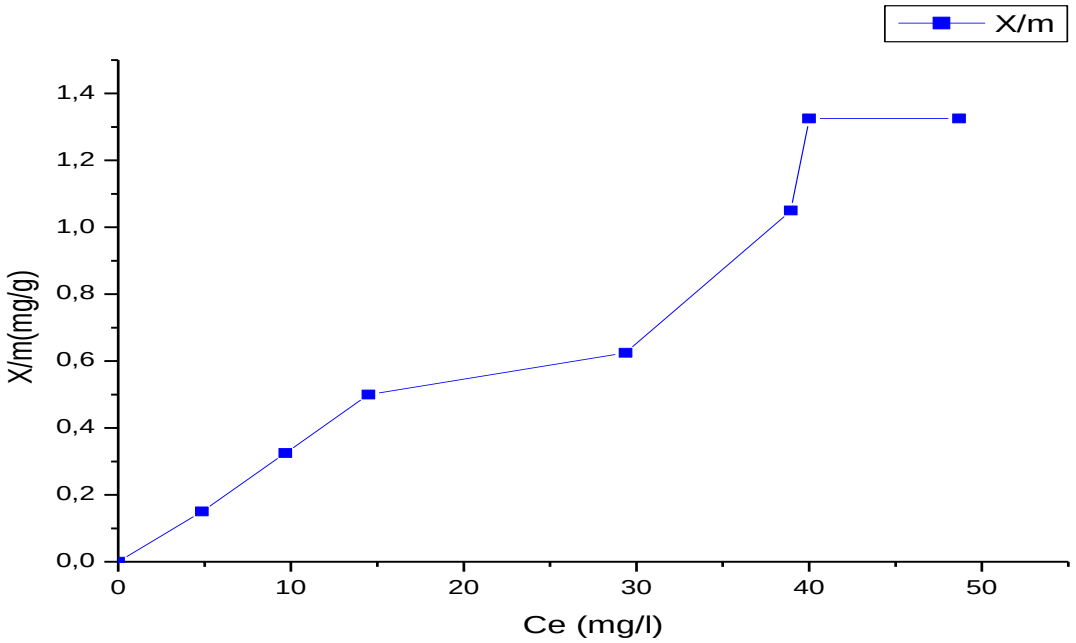


Figure IV.43 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite.

D'après les graphes représentés dans les figures précédentes on peut conclure qu'il s'agit d'un isotherme de type **I**. cela signifie que plus la concentration du colorant diminue dans la solution, plus elle augmente sur l'adsorbant jusqu'à l'atteinte de l'équilibre entre les deux phases liquide et solide, celui-ci correspond au point de saturation.

IV.7.3 Modélisation empirique des isothermes d'adsorption

IV.7.3.1 Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées.

L'isotherme est donnée par l'équation :

$$X/m = b(X/m)_{max}. C_e/ (1+b.C_e) \qquad \text{IV-15}$$

C_e : concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l)

(X/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(X/m)_{max}$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

La relation de Langmuir se transforme en : $1/(X/m) = (1/Q_{max}) + (1/Q_{max}*b)*(1/Céq)$

Céq la concentration résiduelle en colorant dans la solution à l'équilibre en $mg.g^{-1}$,

Et b un coefficient proportionnel à la constante thermodynamique de la réaction d'adsorption en solution.

Les figures d'IV.44 au 51 représentent l'application de l'isotherme de Langmuir sur l'adsorption du bleu de méthylène et méthyle orange par les différents absorbants.

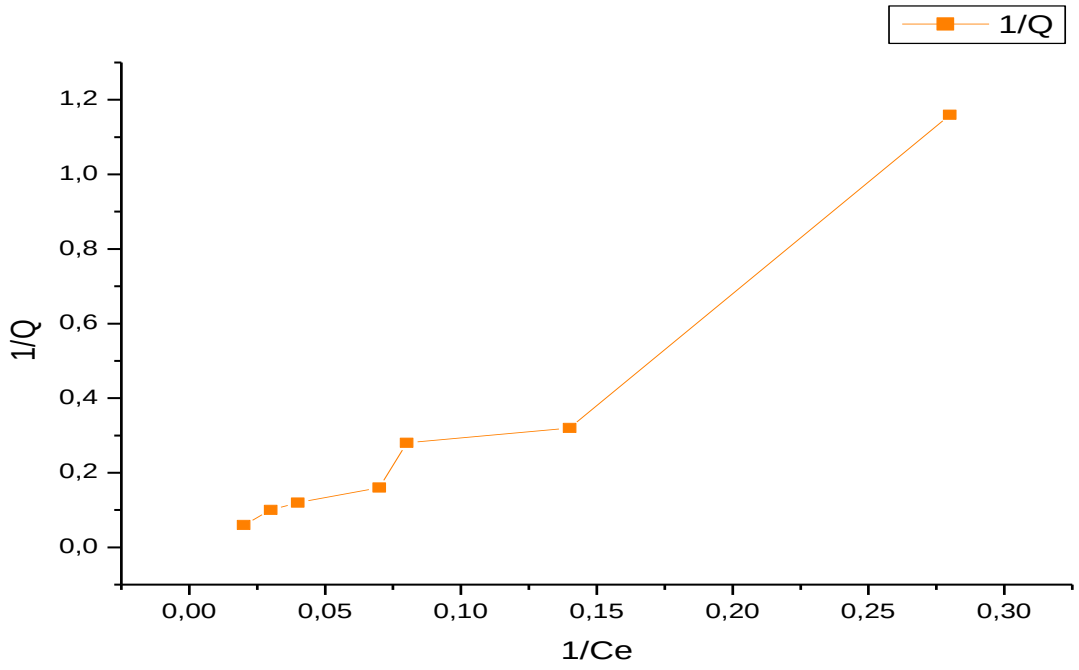


Figure IV.44 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille non traitée.

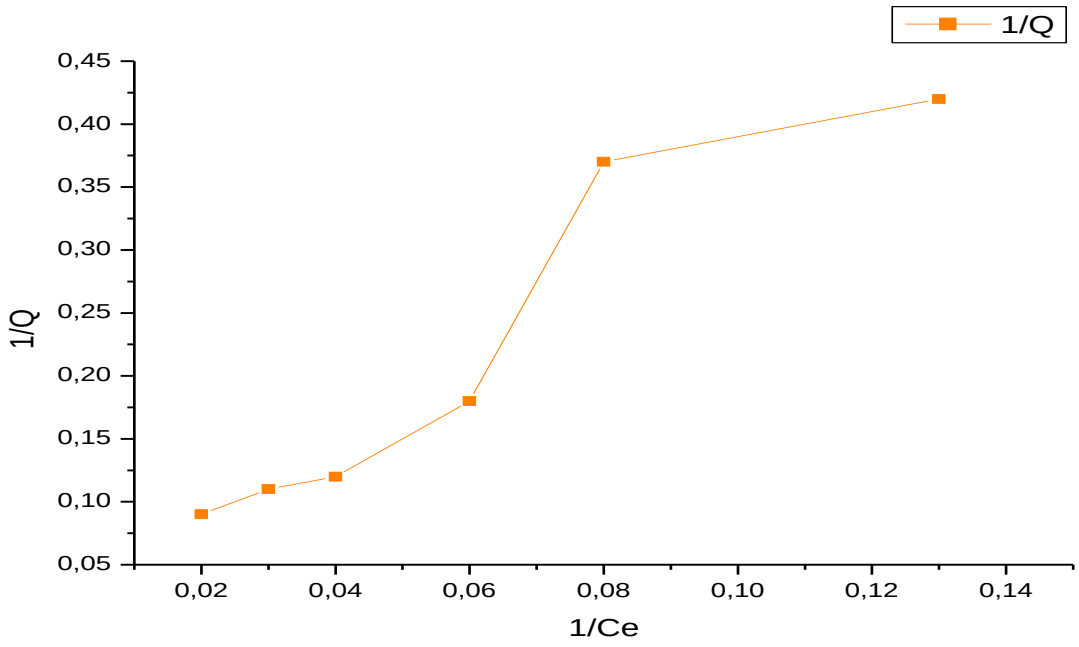


Figure IV.45 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée avec H_2SO_4.

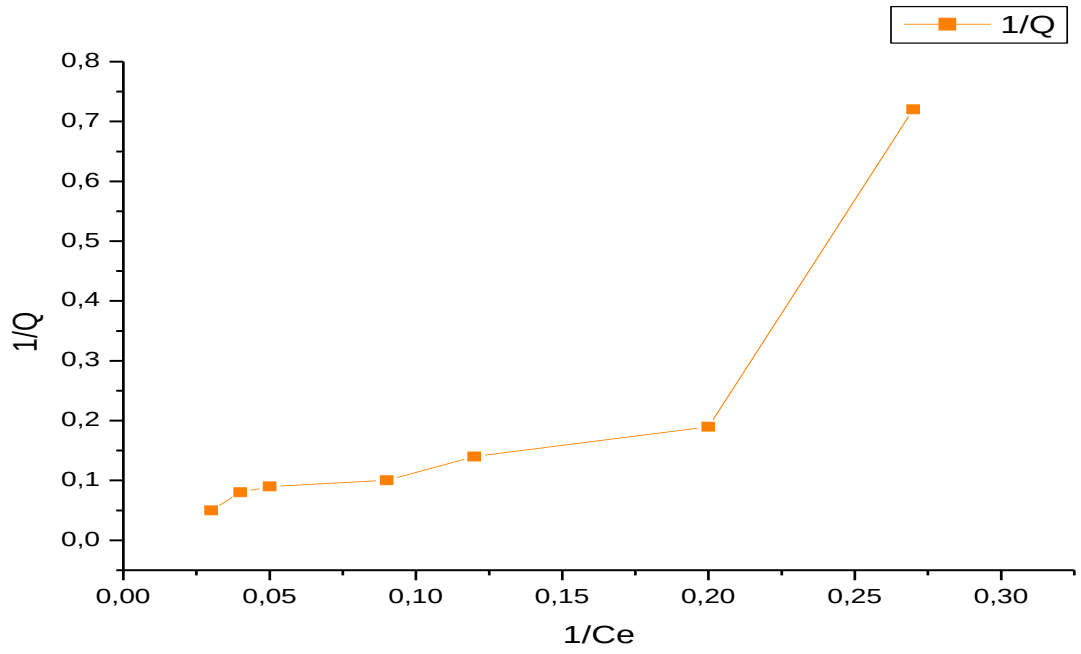


Figure IV.46 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée avec $Ca(OH)_2$.

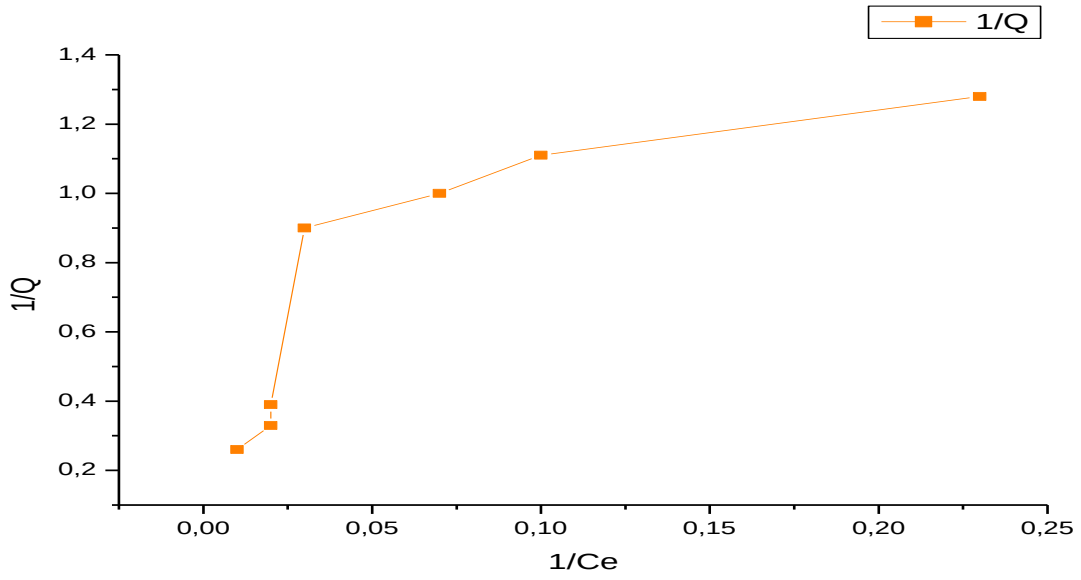


Figure IV.47 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la bentonite.

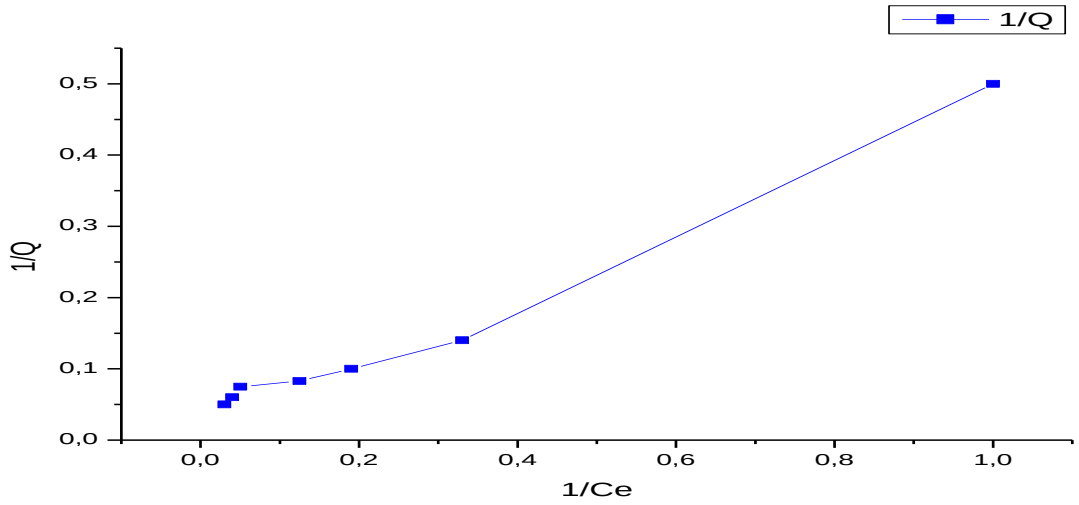


Figure IV.48 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille non traitée.

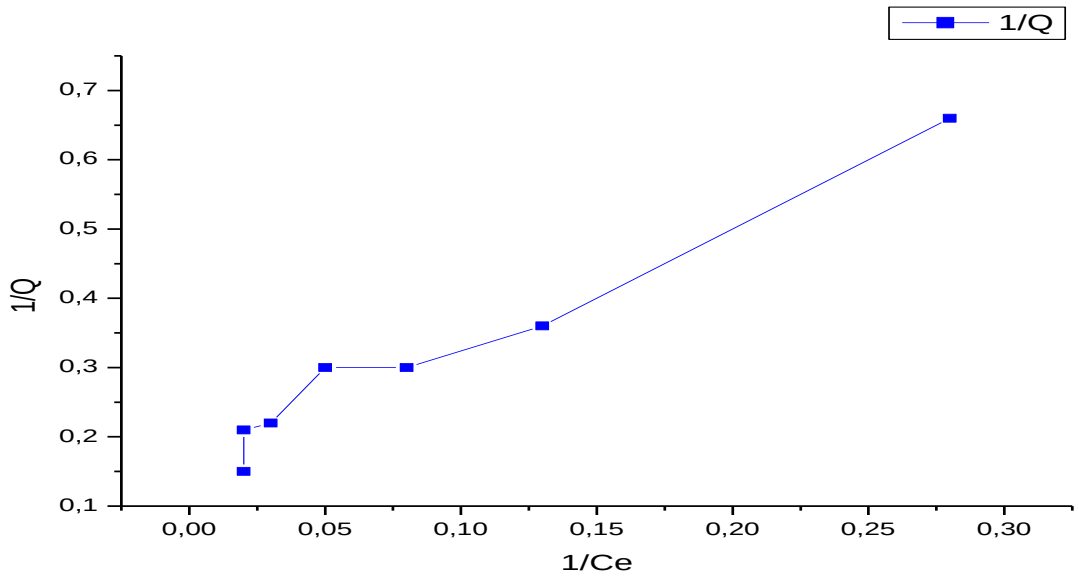


Figure IV.49 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée avec H_2SO_4.

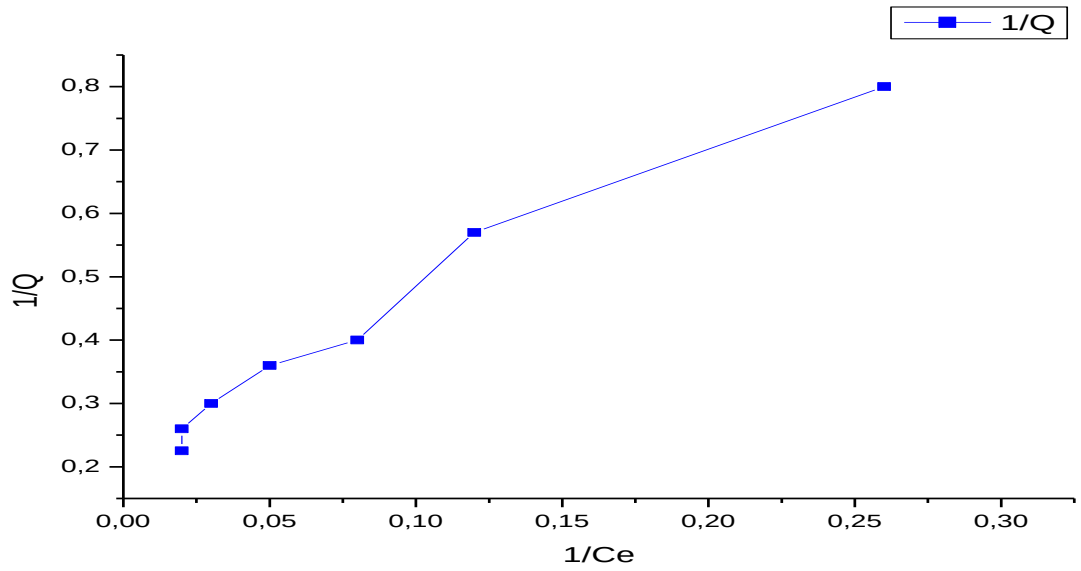


Figure IV.50 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée avec $Ca(OH)_2$.

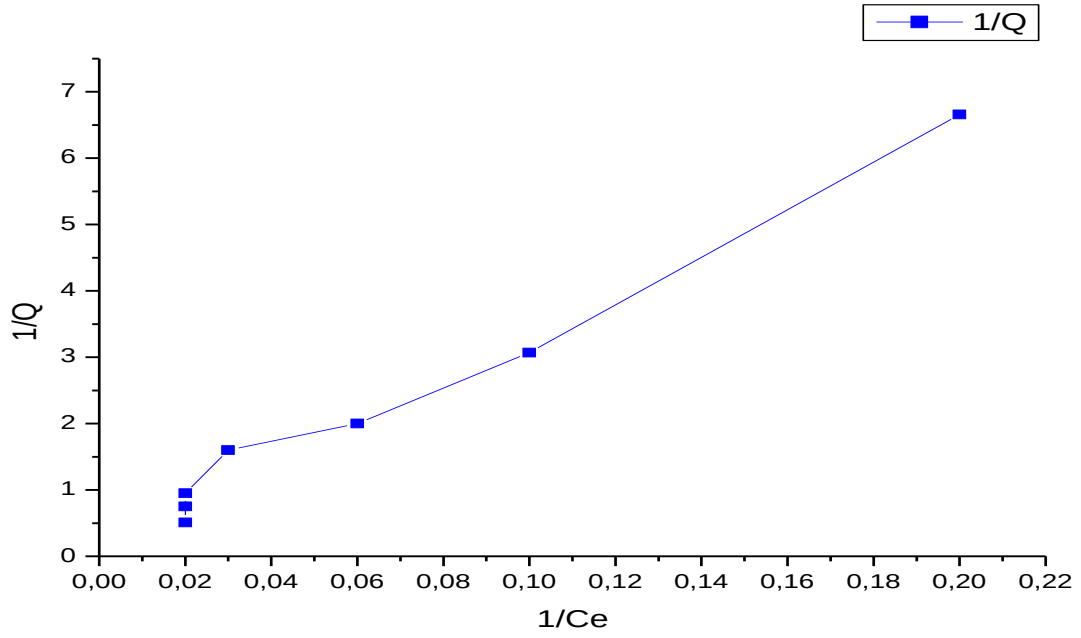


Figure IV.51 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite.

IV.7.3.2 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$X/m = K_F\, Ce^{1/n} \qquad \text{IV.16}$$

Où :

(X/m): quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

Ce: concentration à l'équilibre en (mg/l);

K_F et **n:** paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Les figures d'IV.52 au 59 représentent l'application de l'isotherme de Freundlich sur l'adsorption du bleu de méthylène et méthyle orange par les différents absorbants.

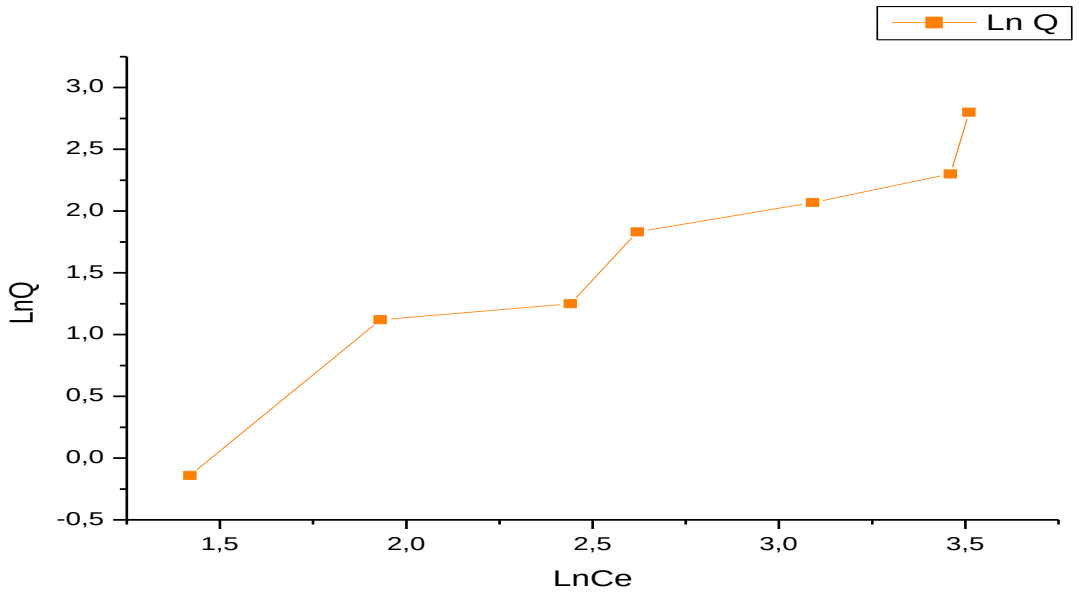


Figure IV.52 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille non traitée.

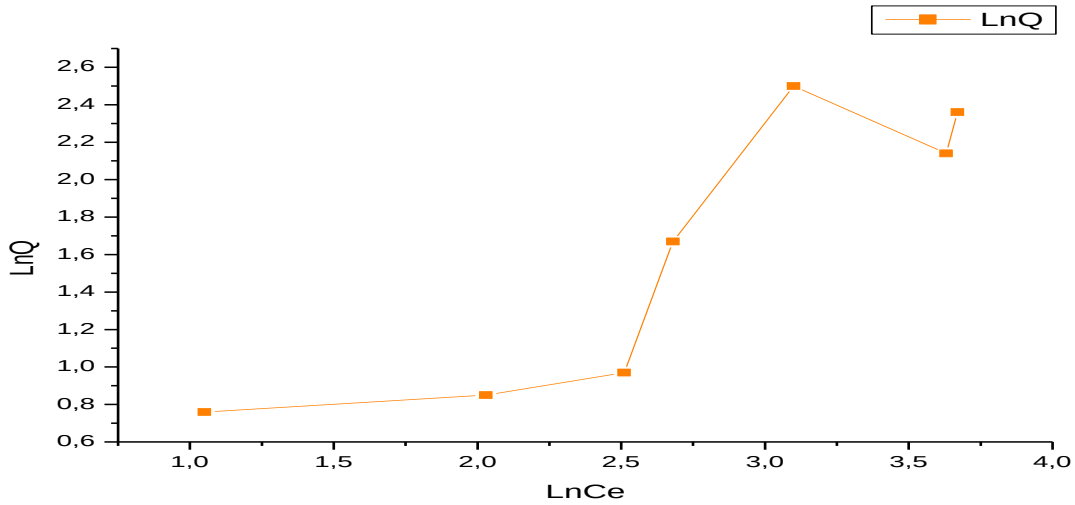


Figure IV.53 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée par H_2SO_4.

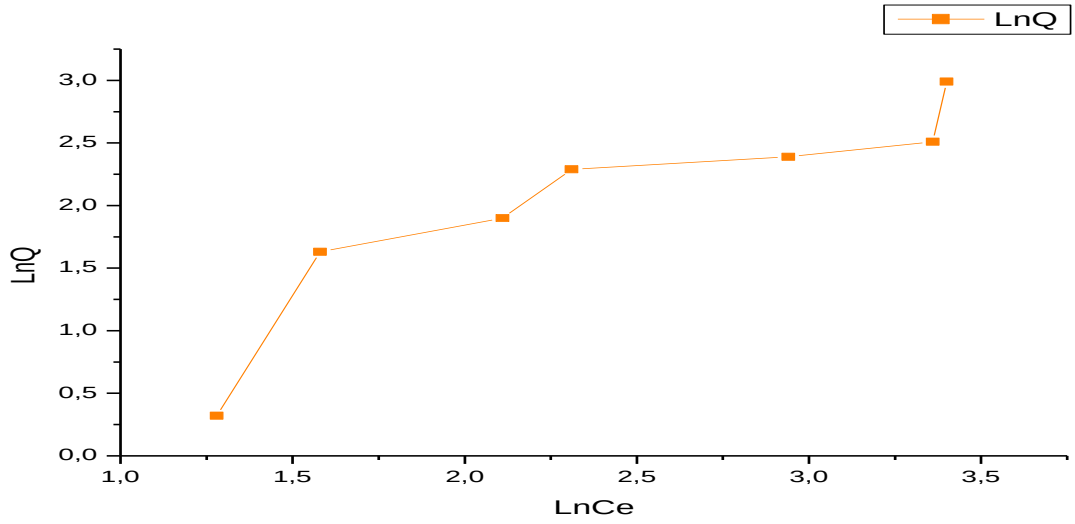


Figure IV.54 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la paille traitée par $Ca(OH)_2$.

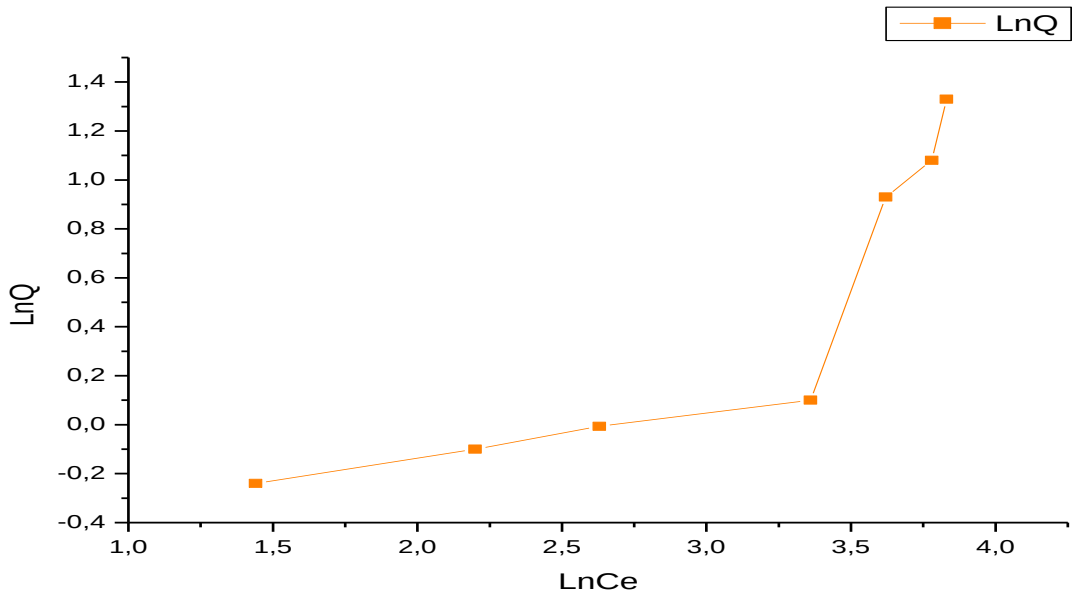


Figure IV.55 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du méthyle orange sur la bentonite.

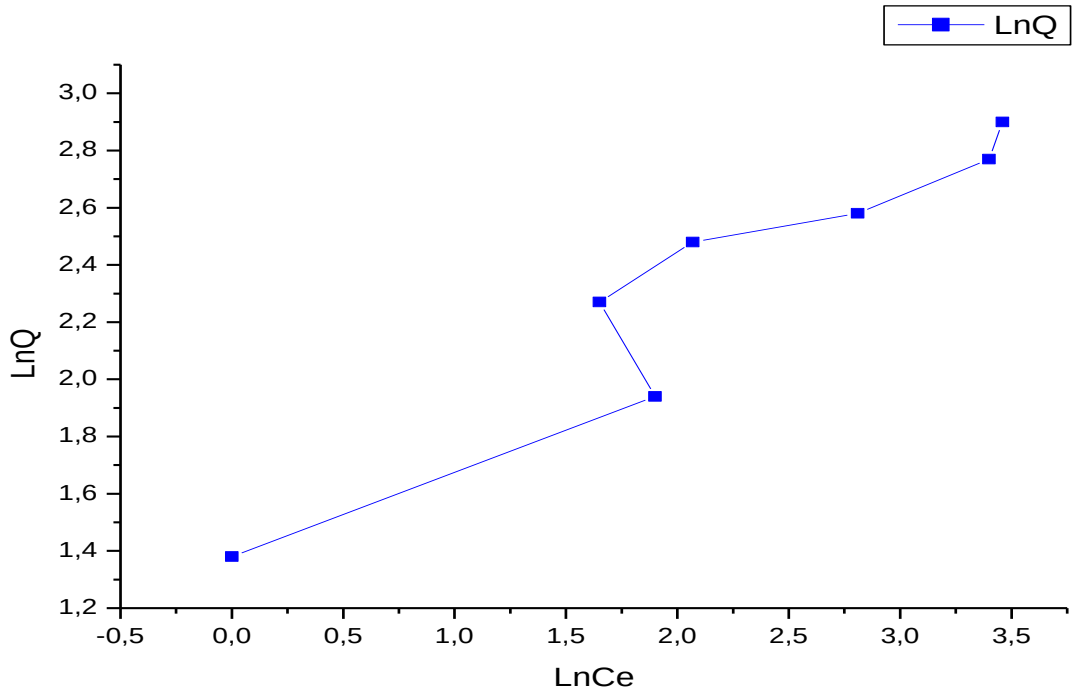


Figure IV.56 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille non traitée.

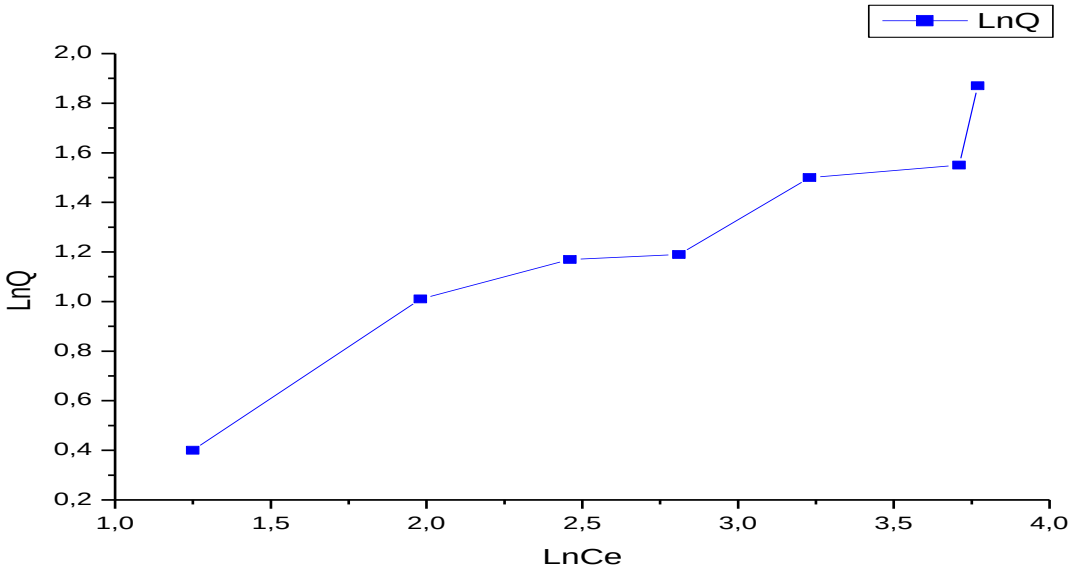


Figure IV.57 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée par H_2SO_4.

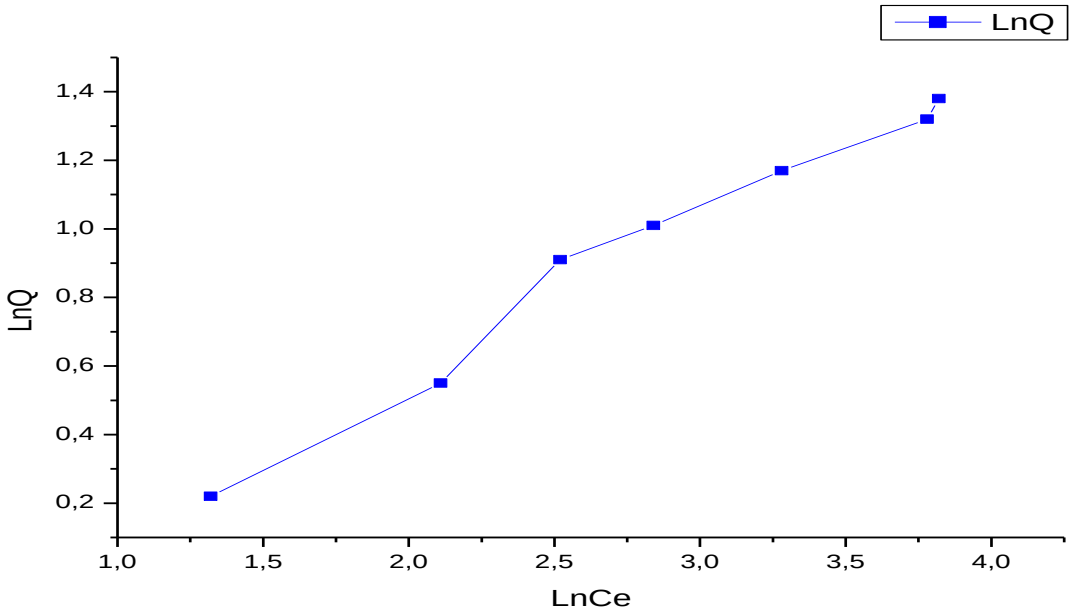


Figure IV.58 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la paille traitée par $Ca(OH)_2$.

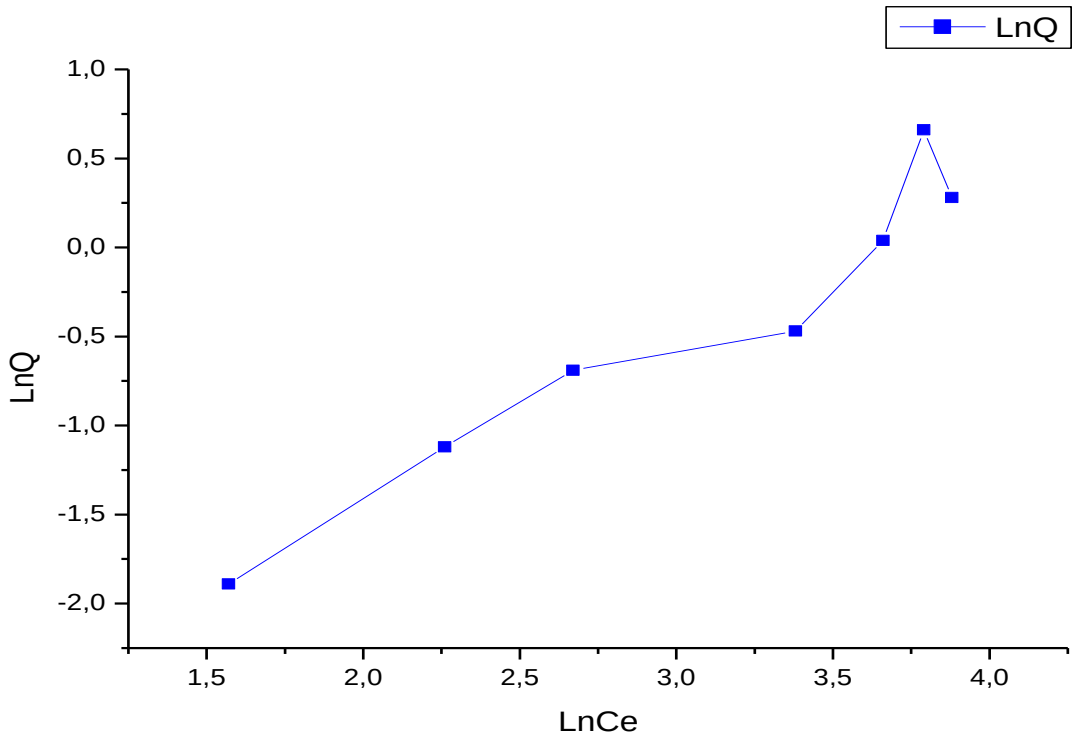


Figure IV.59 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite.

Les paramètres de Langmuir et Freundlich sont donnés dans les tableaux suivants

Tableau IV.11 : Paramètres de Langmuir et Freundlich concernant la paille de blé.

La paille de blé						
Méthyle orange						
Sorbant	**Langmuir**			**Freundlich**		
	Q_{max} (mg/g)	**b**	**R^2**	**K_f**	**n**	**R^2**
NT-Sorbant	**13.88**	**0.017**	**0.944**	**0.22**	**1.189**	**0.928**
H- Sorbant	**25.64**	**0.069**	**0.639**	**0.77**	**0.698**	**0.752**
Ca-Sorbant	**16.12**	**0.027**	**0.753**	**0.80**	**0.917**	**0.799**
Bleu de méthylène						
Sorbant	**Langmuir**			**Freundlich**		
	Q_{max} (mg/g)	**b**	**R^2**	**K_f**	**n**	**R^2**
NT-Sorbant	**17.54**	**0.026**	**0.981**	**4.16**	**0.410**	**0.887**
H- Sorbant	**11.76**	**0.154**	**0.965**	**0.89**	**0.491**	**0.934**
Ca-Sorbant	**10.52**	**0.223**	**0.974**	**0.71**	**0.457**	**0.976**

Tableau IV.12 : Paramètres de Langmuir et Freundlich concernant la bentonite.

La bentonite						
Colorant	**Langmuir**			**Freundlich**		
	Q_{max} (mg/g)	**b**	**R^2**	**K_f**	**n**	**R^2**
Méthyle orange	**22.22**	**2.98**	**0.653**	**0.25**	**0.613**	**0.751**
Bleu de méthylène	**250**	**0.129**	**0.932**	**0.04**	**0.956**	**0.982**

A partir des résultats des tableaux (IV.11 ; IV.12), on peut dire que le modèle de Langmuir reflète mieux les résultats expérimentaux que celui de Freundlich concernant l'adsorption des colorants par la paille de blé, par contre par rapport à l'adsorption des colorants par la bentonite on observe que le modèle Freundlich et plus performant.

IV.8 Comparaison entre la paille de blé et la bentonite

Vu que l'adsorption que ce soit sur la bentonite ou la paille de blé est de nature physique, elle est cependant basée sur l'affinité des colorants envers les adsorbants utilisés. Pour comparer ces affinité, les résultats obtenus ont été représentés par les histogrammes dans les figures IV.60 et 61

IV.8.1 Pour l'adsorption du bleu de méthylène

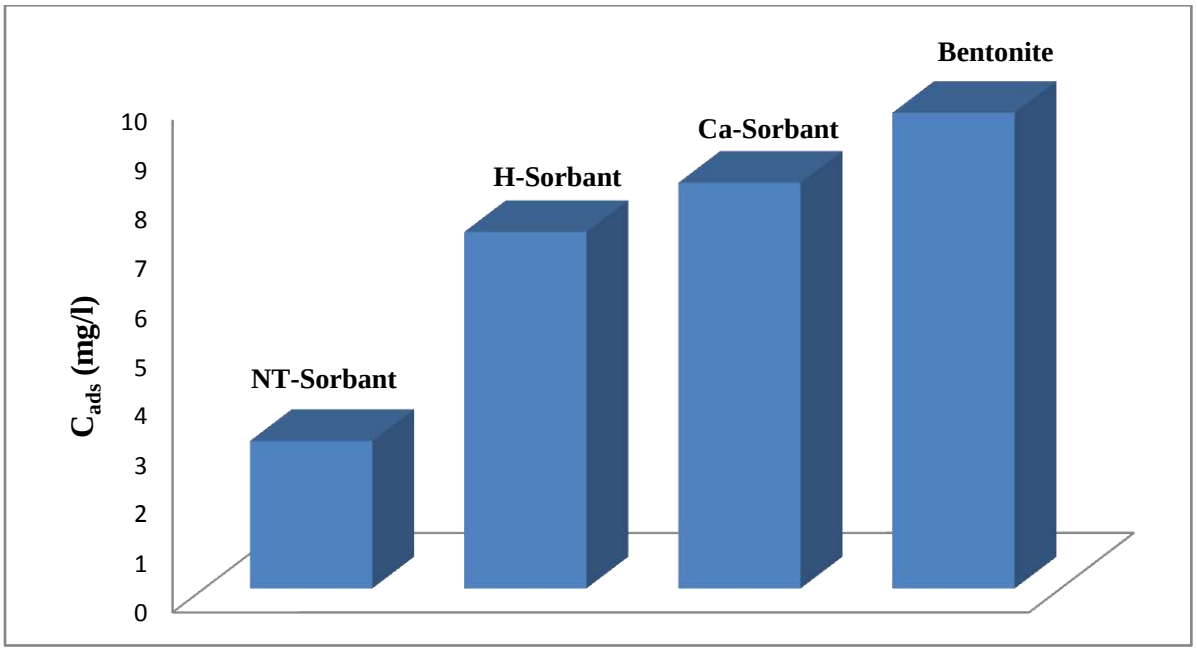


Figure IV.60 : Concentration de colorant (bleu de méthylène) adsorbé pour les différents adsorbants utilisés.

D'après la figure IV .60 on remarque que la bentonite présente une meilleur capacité d'adsorption pour le bleu de méthylène ; Néanmoins, la paille traitée par le $Ca(OH)_2$ présente

une capacité assez proche. D'autre part il est clair que les deux traitements chimiques effectués ont significativement amélioré le pouvoir d'adsorption de la paille de blé.

IV.8.2 Pour l'adsorption du méthyle orange

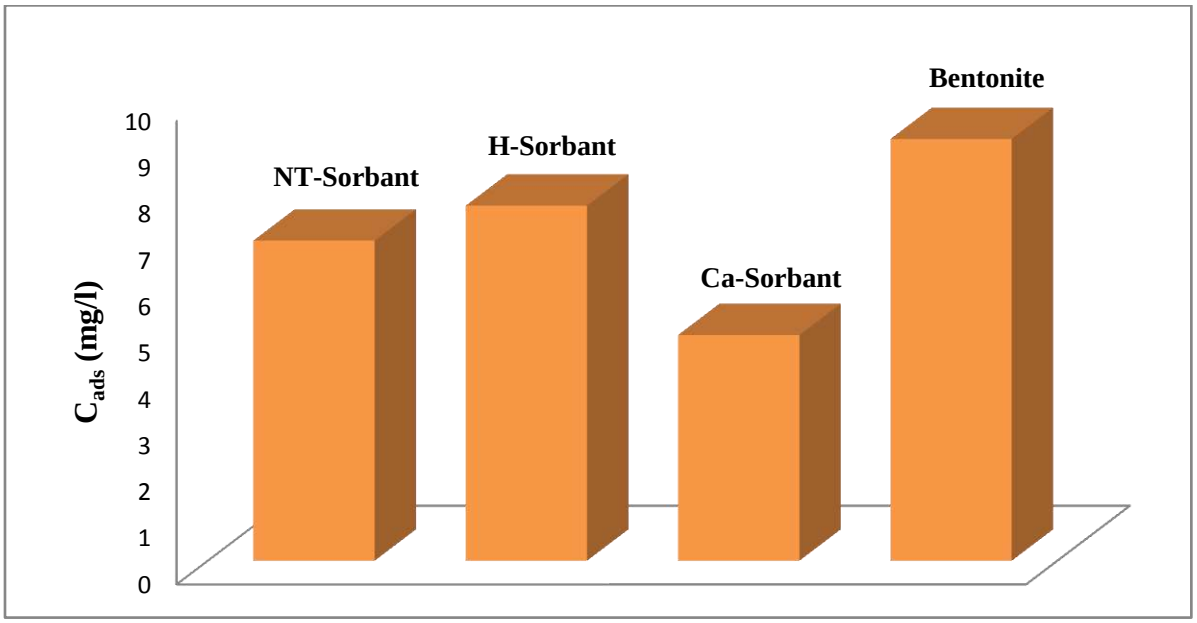


Figure IV.61 : Concentration de colorant (méthyle orange) adsorbé pour les différents adsorbants utilisés.

La figure IV.60 montre que la bentonite est le meilleur adsorbant, une chose qui a été toujours démontrée dans des travaux ultérieurs. Sauf que la paille de blé non traitée a montré un pouvoir d'adsorption non négligé, il a été amélioré par le traitement acide par H_2SO_4. Par contre, le traitement basique a sa capacité d'adsorption.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La pollution par les colorants est plus préoccupante et leur élimination en utilisant des supports naturels semble constituer un moyen très efficace dans le cas des eaux contaminées par les colorants. Cette étude est une contribution à la valorisation de deux importants résidus naturels : la paille de blé et la bentonite. Elle porte sur leur utilisation pour l'élimination des colorants contenus dans des solutions synthétiques par le procédé d'adsorption.

- Les tests d'adsorption en mode batch ont servi à établir l'affinité de la paille de blé et la bentonite vis à vis du colorant (bleu de méthylène et méthyle orange) pour optimiser son élimination. Les influences du pH, de la température, et de la concentration initiale ont été étudiées.
- La capacité d'adsorption est plus élevée à un pH faible (pH = 2) pour les différents adsorbants utilisées et décroit régulièrement puis fortement quand le pH s'approche de 8, a montré qu'un milieu très acide était favorable pour une attraction colorant -surface chargée positivement du matériau.
- Au cours de cette étude, nous avons constaté, que plus la concentration initiale en colorant augmente plus la quantité de colorant adsorbé augmente, ce qui a été toujours supporté par des travaux de recherche dans ce domaine.
- L'adsorption du bleu de méthylène et méthyle orange sur les différents adsorbants (la paille de blé et la bentonite) est un processus rapide (temps d'équilibre est de 5min pratiquement pour tous les mélanges), et la vitesse d'adsorption s'avère une loi de deuxième ordre.
- L'étude thermodynamique nous a permet de constater que le processus d'adsorption est exothermique et les valeurs négatives de l'entropie indiquent qu'il y a une interaction rapide entre les colorants et la surface du solide avec une grande préférence du bleu de méthylène sur les adsorbants.
- Les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour décrire l'adsorption des colorants.
- Les isothermes de sorption des colorants par les divers matériaux adsorbants étaient semblables à celles de type **I.**
- Le modèle de Langmuir est favorable pour l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur les différentes formes de la paille de blé (NT-Sorbant, H-sorbant et Ca-Sorbant), avec des coefficients de corrélation pour les études linéaires dépassant 0.90.
- D'autre part le modèle de Freundlich est décrit de manière adéquate les données d'équilibres pour l'adsorption des colorants sur la bentonite.
- Les affinités des adsorbants vis-à-vis des colorants sont variables et suivent les ordres suivants :
  - ✓ NT-Sorbant : Méthyle orange 〉 Bleu de méthylène.
  - ✓ H-Sorbant : Méthyle orange 〉 Bleu de méthylène.
  - ✓ Ca-Sorbant : Bleu de méthylène 〉 Méthyle orange.
  - ✓ Bentonite : Bleu de méthylène 〉 Méthyle orange.

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique dans la dépollution des eaux colorées. Elle peut être aussi élargie en utilisant ces matériaux pour l'élimination de d'autres polluants. Dans cette étude une modélisation empirique a été menée, cette dernière peut être compléter par une

modélisation basée sur les techniques intelligentes récente à savoir les réseaux de neurones artificiels.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

[1]. N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel. Thèse doctorat, Université Agadir, Maroc, 2008.
[2]. MacKay G, Otterburn MS, Sweeney AG, Water Res, Volume 14, Issue 1, 1980, Pages 15–20.
[3]. B. Mahdjoub, Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant, Canadian Journal of Chemical Engineering, 2010.
[4]. F.Harrelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour traitement des rejets liquides de l'industrie textile, Thèse de doctorat, Université Marrakech, Maroc, 2008.
[5] P. Pichat, Water Science and Technology, Volume 35, Issue 4, 1997, Pages 73-78.
[6]. H.Roques, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, Volume I, Technique et Documentation, Paris, 1979.
[7]. Dégremont. Memento. Technique de l'eau, 7émeEdition Dunod, Paris (France), 1984.
[8]. Degrémont. Memento, Technique de l'eau. Huitième Edition, Degrémont, France ,1978.
[9]. D. Borcard, Cours sur « L'homme dans la biosphère », Département des Sciences Biologiques, Université de Montréal, Canada, (2006)
[10]. E.Koller., Traitement des pollutions industrielles, Edition Dunod, Paris, 2004
[11]. A. Lowe, Guide des solutions d'assainissement, Programme d'Assainissement du Littoral de l'Atlantique (PALA), Saint- John, Canada, 1995
[12]. D. Gaujous, La pollution des milieux aquatiques: aide- mémoire, Edition Lavoisier, 1993
[13]. Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.
[14]. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
[15]. M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux, Paris, Edition 1989.
[16]. G.Simon. Guide des techniques de l'ennoblissement textile, Chapitre 11, édition industrie textile 1982.
[17]. J.Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes color And photo chemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford 1984, pp. 1–30.
[18]. H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y1991.
[19]. D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, JV Weber Applied Surface Science, Volume 167, Issue 1, pp 51-58
[20]. C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. El Aloui, J.M. Herrmann, Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry, Volume, 158, Issue 1, 2003, pp. 27-36
[21]. M. Stolte, M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus what the endoscopist can (and must) see, Acta Endosc, Volume 31, Issue 2, 2001, pp125–130.
[22]. Jabs CFI, Drutz HP, Summit Jr RL, The role of intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery, American Journal of Obstetrics and Gynecology, Volume 185,2001,pp 1368–1373.
[23]. L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Water Research, Volume 30, Issue 5, May 1996, Pages 1137–1142.
[24]. J.P. Chen, L. Wang, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. Chemosphere, Volume 54, 2004, pp 397-404.
[25]. W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1. Volume 55, 1998, pp 80-115

[26]. U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, « Evaluation of surface and film diffusion · coefficients for carbon adsorption» Water RES, Volume 23, 1989, pp 267-273.
[27]. J.Belegald. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris, Editions techniques, 1987, pp 5.
[28]. A. Anliker. Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, 1979, pp 59-74.
[29]. K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol., vol 42, 1981, pp 641-648.
[30]. H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y1991.
[31]. L'industrie au Regard de l'environnement. Site électronique : http://www.nord-pas-de-calais.drire.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf.
[32]. EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN, 1998, pp103-33-3.
[33]. P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64, 2006, pp 693–697.
[34]. J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. Clays and Clay Minerals, vol 36, 1988, pp 214-224.
[35]. T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates Phys. Chem. Chem. Phys, vol 14, 2012, pp 8074–8082.
[36]. R. Beer, M. Baumann, A. Kielbasa: Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme, 2006, pp230
[37]. F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, Chemical Engineering Journal, vol162, 2010, pp 250–256.
[38]. T. M. Wilson: On the Chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. American Journal of Physiology, vol 19, 1907, pp 647-670.
[39]. P. F. Gordon et al: Organic Chemistry in Colour: Classification and Synthesis of Dyes; Springer-Verlag Berlin Heidelberg ,1987.
[40]. K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. Journal of Hazardous Materials B 84, 2001, pp 57–71.
[41]. Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; Journal of Hazardous Materials, vol 177, 2010, pp 70–80.
[42]. Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials, vol 164, 2009, pp 53–60.
[43]. V. S. Sukumaran, A. Rama lingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. Journal of Quantum Information Science 1, 2011, pp 69-72.
[44]. P. Barriot, V. Danel : Intoxications aigues en réanimation; Groupe liaisons S.A. 2ème édition, 1999, pp 59-78.
[45]. Boualla N., Saad F. H., Hadj Hassan B., Derrich Z. et Benziane A.: Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. Science Lib Editions Mersenne : Vol 4, N ° 120305, 2012, pp 2111-4706
[46]. H. E. MARR III, J. M. STEWART: The Crystal structure of methylene blue. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, Issue 3, 1971, pp131.
[47]. J.J. Le frère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext, 2000, pages 450.

[48]. K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. Chemical Engineering Journal, Vol171, Issue3, 2011, pp1246- 1252.
[49]. L. W.Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. Separation Science and Technology, Vol 48, 2013, pp 1688-1698.
[50]. M.S.U.Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueus solution by typha angustata phytomass Int. J.Environ.Sci.Technol, 2012.
[51]. *Hélianthine*, sur Larousse.fr
[52]. UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS); Toxicity substances hydrology program, valable sur le site Internet: http://toxics.usgs.gov,2006.
[53]. S.E. Manahan, Environmental Chemistry, Ed (6), Lewis Publisher, U.S.A., 1994.
[54]. N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, The Biotechnology approach to colour removal from textile effluent JSDC, vol114, 1998,pp 38-41.
[55]. P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995, pp 9-21.
[56]. R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, 1992, pp193.
[57]. M.A. Brown, S.C. Devito Predicting azo dye Toxicity. Critical review in Environmental Science and Technology, Vol 12, Issue3, 1993, pp 405-414.
[58]. S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis Volumes 506–507, 30 September 2002, Pages 55–63
[59]. Chloration de l'eau Santé Canada, Direction générale de la protection de la santé, feuillet de renseignements tiré de la Série de «Votre santé et vous», le 9 mars 1999.
[60]. MILLS J-C, Bull R-J, Cantor K-P, Reif J, Hrudey S-E, Huston P, et un groupe d'experts de la chloration de l'eau potable: rapport d'un groupe d'experts. Maladies chroniques au Canada, Vol19, 1998, pp 103-115
[**61].** S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the South African. Water Research Commission, vol1 ,2000.
[62]. Taylor et Jacobs, waters with high fouling potentials require extensive feed water pretreatment to maintain membrane productivity, 1996
[63]. E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 2004.
[64]. N. Yeddou, A. Bensmaili, Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture, Desalination, Vol. 185, 2005, pp. 499-508.
[65]. E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat. Pilot-scale peroxidation (H2O2) of sewage sludge. Vol 98,2003, pp 91-106.
[66]. Bougdah Nabil, « Etude de l'adsorption des micropolluants organiques sur la bentonite », mémoire de magister, Option : chimie de l'environnement, Université 20 Aout 55, Skikda, 2007
[67]. YahyaouI Nouara, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des calciums, Hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de magister, Option : chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri. 2012
[68]. S. Galaup, C. Baudoin, *«Droit et politiques des déchets industriels»*. Déchets Sciences & Techniques, Vol 1, 1996,pp 4-7.

[69]. N. Mirghaffari, *« Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles»*. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.
[70]. S. Chow, S.E. Corder, R.W. Kennedy, L.J. Proter, H.E. Wahlgren, *«Properties and uses of bark»*, Proceeding of XVI IUFRO World Congress, Division V, 1976, pp 125-135.
[71]. H. Tunney, *«Agricultural waste as fertilizers*, In Handbook of organic waste conversion, Edité par Bemick Michael W.M., Publié par Litton Education Publishing, Inc, pp1- 35.
[72]. Matzke, K., Riederer, M., The composition of the cutin of the caryopses and leaves of *Triticum aestivum* L. Planta, Vol 182, Issue 3, 1990, pp 461-466.
[73]. Articles universitaires correspondant aux termes FAOSTAT, Food And Agriculture Organization Of The United Nations, http://faostat.fao.org.
[74]. Brillouet, J.M., Mercier, C. Fractionation of wheat bran carbohydrates. Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol 32, Issue 3, 1981, pp 243-251.
[75]. Maréchal, P., Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis – Obtention d'agro-matériaux. Thèse, INP Toulouse, 2001.
[76]. Montane, D., Farriol., X., Salvado, J., Jollez, P., Chornet, E., Fractionation of wheat straw by steam-explosion pretreatment and alkali delignification – Cellulose pulp and byproducts from hemicelluloses and lignin. Journal of Wood Chemistry and Technology, Vol 18, Issue 2, 1998, pp 171-191.
[77]. Magro, C., Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bi-vis. Thèse, INP Toulouse, 1995.
[78]. Markessini, E., Roffael, E., Rigal, L., Panels from annual plant fibers bonded with Urea-Formaldehyde resins. 31st International Particleboard/Composite Materials Symposium, Wood Material and Engineering Laboratory, Pullman, USA, 1997.
[79]. Pan, X., Sano, Y., Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process. Bioresource Technology, Vol 96, 2005, pp 1256-1263.
[80]. A review of the mechanical behavior of straw when compressed to high densities. Journal of Agricultural Engineering Research, Vol 44, Issue 4,1989, pp 241-256.
[81]. Kronbergs, E., Mechanical strength testing of stalk materials and compacting energy evaluation. Industrial Crops and Products, Vol 11, 2000, pp 211-216.
[82]. Linden, G., L'orient, D., Biochimie agro-industrielle. Masson, Paris, Vol 23, Issue 2, 1994, pp 368.
[83]. Fang, J.M., Sun, R.C., Salisbury, D., Fowler, P., Tomkinson, J., Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extraction. Polymer Degradation and Stability, Vol 66, 1999, pp 423-432.
[84]. Spingo, G. Pizzorno, T., De Faveri, D.M., Cellulose and Hemicelluloses recovery from grape stalks. Bioresource Technology, Vol 99, 2008, pp 4329-4337.
[85]. Chauvel(A). Et Monnier(G), Sur la signification de l'analyse granulométrique en pédologie. Examen de problèmes posés par la caractérisation de la texture de certains sols tropicaux. CR. Acad. Sei., Paris, D, Vol 264, 1967, pp1969-1972.
[86]. Géotechnique, cours B1, cours B6 2ème partie: base de la géotechnique et applications aux ouvrages liés au sol cours CNAM, 1998,157 pages
[87]. Synthesis and barrier properties of poly (e-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, Vol 33, 1995, pp 1047–1057.
[88]. GRIM R.E. Clay mineralogy, Edite par R.R. Shrock (McGrawHill series in Geology, Londres), et references incluses ,1953.
[89]. GUVEN N., Reviews in Mineralogy and Geochemistry, January, Vol 19, 1988, pp 497 559.

[90] .VIALLISTERRISSE H., Interaction des Silicates de Calcium Hydrates, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, 2000.
[91] .SPOSITO G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems, Chimia, Vol 43, 1989, pp 169-176
[92] .GRIM R.E., Clay mineralogy, Edite par R.R. Shrock (McGrawHill series in Geology, Londres), et références incluses, 1953.
[93]. Abdelouahab C., Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions metalliques dans les eaux residuaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, Vol 3, 1987, pp 33-40.
[94]. B Nabile., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, 2007.
[95]. Nouzha B., Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, 2007.
[96] .Marchal R., Barret J, Maujean A., Relation entre les caracteristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, Vol 29, Issue 1, 1995, pp 27-40.
[97]. L. YOUCEF, S.ACHOUR**.** Etude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par adsorption sur bentonite, Larhyss Journal, Université de Biskra, ISSN 1112-3680, N° 03, 2004.
[98]. S. Achour, L. Youcef, élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, Larhyss Journal, Université de Biskra, ISSN 1112-3680, N° 02, 2003, pp 69-81.
[99]. M.M. Hartezll-Lawson and Y.L. Hsieh, « Characterizing the noncellulosics in developing cotton fibres ». Textile Research J. Vol 10, Issue 9, 2000, pp 810-819.
[100]. CQ.Yang, « Infrared spectroscopy studies of the effects of the catalyst on the ester crosslinking of cellulose by polycarboxylic acid ». J Appl.Sci, Vol 50, Issue 12, 1993, pp 2047-2053.
[101]. M. Kacurakova, P. Capek, V. Sasinkova, N... Wellner, A. Ebringerova. « FT-IR study of plant cell wall model compounds : pectic polysaccharides and hemicelluloses ». Carbohydr Polym Vol 43,2000, pp 195-203.
[102]. Juan A.A., Grasman S.E., and Fry M.J. (eds) ... support with ERP system environment, in Information Processing and Management, Communications in Computer and Information Science 70, Effects, Master Thesis, Department Of Information Systems, School Of Computing, National.Vol5, 2014, pp 1927-1939.
[103]. K.S. Vijay and N.T. Perm, 'Removal and Recovery of Chromium (VI) from Industrial Waste Water', Journal of Chemical Technology Biotechnology, Vol. 69, N°3, 1997, pp. 376 – 382.
[104]. B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, 'Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies', Applied Clay Science, Vol. 42, N°3-4, 2009, pp. 583 – 590.
[105]. S. Hasan, M.A. Hashim, B. Sen Gupta, 'Adsorption of Ni(SO4) on Malaysian Rubber-Wood Ash', Bioresource Technology, Vol. 72, N°2, 2000, pp. 153 – 158.

Annexe

Annexe

Tableau 1 : Variation des quantités d'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes formes de la paille de blé (NT-Sorbant, H-Sorbant et Ca-Sorbant) en fonction du temps.

Temps (min)	3	6	10	20	30	45	60	90
NT-Q (mg/g)	0.700	0.625	0.500	0.450	0.325	0.250	0.200	0.200
H-S Q (mg/g)	1.750	1.525	1.300	1.175	0.750	0.650	0.525	0.150
C-S Q (mg/g)	1.375	1.025	0.975	0.800	0.700	0.625	0.300	0.200

Tableau 2 : Variation des quantités d'adsorption du méthyle orange sur les différentes formes de la paille de blé (NT-Sorbant, H-Sorbant et Ca-Sorbant) en fonction du temps.

Temps (min)	3	6	10	20	30	45	60	90
NT-Q (mg/g)	0.974	0.972	0.959	0.948	0.945	0.941	0.941	0.938
H-S Q (mg/g)	1.076	0.870	0.886	0.879	0.876	0.869	0.862	0.855
C-S Q (mg/g)	0.821	0.814	0.803	0.800	0.797	0.790	0.786	0.783

Tableau 3 : Variation des quantités d'adsorption du méthyle orange et du bleu de méthylène sur la bentonite en fonction du temps.

Temps (min)	3	6	10	20	30	45	60	90
MO-Q (mg/g)	0.993	0.989	0.989	0.983	0.979	0.975	0.968	0.968
BM-Q (mg/g)	1.45	1.425	1.4	1.375	1.35	1.325	1.325	1.3

Tableau 4 : Variation des quantités d'adsorption du méthyle orange et du bleu de méthylène sur la fibre de la paille de blé en fonction du temps.

Temps (min)	3	6	10	20	30	45	60	90
OM-Q (mg/g)	0.817	0.817	0.814	0.810	0.807	0.807	0.803	0.800
BM-Q (mg/g)	3	2.8	2.625	2.325	2.275	1.975	1.85	1.45

Tableau 5 : Influence de la concentration initiale du méthyle orange sur l'adsorption par les différentes formes de la paille de blé.

$C_{initiale}$ (mg/l)	5	10	15	20	30	50
NT-Q (mg/g)	0.862	3.093	3.517	6.241	7.966	16.448
H-S Q (mg/g)	2.14	2.34	2.66	5.38	7.79	10.62
Ca-S Q (mg/g)	1.38	5.13	6.69	9.90	10.97	19.96

Tableau 6 : Influence de la concentration initiale du bleu de méthylène sur l'adsorption par les différentes formes de la paille de blé.

$C_{initiale}$ **(mg/l)**	5	10	15	20	30	50
NT-Q (mg/g)	4	7	9.75	12	13.25	18.25
H-S Q (mg/g)	1.5	2.75	3.25	3.30	4.5	6.5
Ca-S Q (mg/g)	1.25	1.75	2.5	2.75	3.25	4

Tableau 7 : Influence de la concentration initiale du méthyle orange et bleu de méthylène sur l'adsorption par la bentonite.

$C_{initiale}$ **(mg/l)**	5	10	15	30	40	50
MO-Q (mg/g)	0.779	0.9	0.993	1.107	2.537	3.803
BM-Q (mg/g)	0.15	0.325	0.5	0.625	1.05	1.325

Tableau 8 : Influence du pH sur l'adsorption du méthyle orange sur les différentes formes de la paille de blé.

pH	2	3	4	5	6	7
NT-Q (mg/g)	1.151	0.983	0.941	0.883	0.869	0.865
H-S Q (mg/g)	1.214	0.948	0.831	0.817	0.813	0.796
C-S Q (mg/g)	1.089	0.951	0.831	0.813	0.806	0.800

Tableau 9 : Influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes formes de la paille de blé.

pH	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6
NT-Q (mg/g)	0.725	0.700	0.600	0.550	0.350	0.300	0.175	0.150
H-S Q (mg/g)	1.075	0.750	0.700	0.625	0.475	0.375	0.300	0.250
C-S Q (mg/g)	0.625	0.550	0.475	0.375	0.300	0.250	0.150	0.150

Tableau 10 : Influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur la bentonite.

pH	2	3	4	5	6	7	9
MO-Q (mg/g)	0.965	0.958	0.958	0.955	0.937	0.927	0.913
BM-Q (mg/g)	1.35	1.3	1.275	1.2	1.175	1.175	1.025

Tableau 11 : Influence de la température sur l'adsorption du méthyle orange sur les différentes formes de la paille de blé.

Température C^0	25	30	40	60
NT Q (mg/g)	0.820	0.772	0.769	0.765
H-S Q (mg/g)	0.824	0.782	0.768	0.758
Ca-S Q (mg/g)	0.806	0.779	0.772	0.772

Tableau 12 : Influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes formes de la paille de blé.

Température C^0	25	30	40	60
NT-Q (mg/g)	0.400	0.300	0.175	0.100
H-S Q (mg/g)	1.550	0.825	0.700	0.575
Ca-S Q (mg/g)	1.758	1.175	0.750	0.700

Tableau 13 : Influence de la température sur l'adsorption du méthyle orange et du bleu de méthylène sur la bentonite.

Température C^0	10	25	30	40	50	60
MO - Q (mg/g)	0.972	0.958	0.944	0.931	0.917	0.906
BM - Q (mg/g)	1.35	0.925	0.725	0.700	0.675	0.650

Tableau 14 : Détermination d'isotherme de LANGMUIR pour le méthyle orange.

Sorbants	**1/Ce (mg/l)**						**1/Q (mg/g)**					
NT-Sorbant	1.16	0.32	0.28	0.16	0.12	0.06	0.28	0.14	0.08	0.07	0.04	0.02
H-Sorbant	0.46	0.42	0.37	0.18	0.12	0.09	0.34	0.13	0.08	0.06	0.04	0.02
Ca-Sorbant	0.72	0.19	0.14	0.1	0.09	0.05	0.27	0.2	0.12	0.09	0.05	0.03
Bentonite	1.28	1.11	1	0.9	0.39	0.26	0.23	0.1	0.07	0.03	0.02	0.01

Tableau 15 : Détermination d'isotherme de LANGMUIR pour le bleu de méthylène.

Sorbants	1/Ce (mg/l)						1/Q (mg/g)					
NT-Sorbant	0.5	0.14	0.1	0.083	0.075	0.05	1	0.33	0.19	0.125	0.05	0.03
H-Sorbant	0.66	0.36	0.3	0.3	0.22	0.15	0.28	0.13	0.08	0.05	0.03	0.02
Ca-Sorbant	0.8	0.57	0.4	0.36	0.3	0.25	0.26	0.12	0.08	0.05	0.03	0.02
Bentonite	6.66	3.07	2	1.6	0.95	0.75	0.2	0.1	0.06	0.03	0.02	0.02

Tableau 16 : Détermination d'isotherme de FREUNDLICH pour le méthyle orange.

Sorbants	Ln Ce (mg/l)						Ln Q (mg/g)					
NT-Sorbant	-0.14	1.12	1.25	1.83	2.07	2.8	1.42	1.93	2.44	2.62	3.09	3.51
H-Sorbant	0.76	0.85	0.97	1.67	2.5	2.36	1.05	2.03	2.51	2.68	3.1	3.67
Ca-Sorbant	0.32	1.63	1.9	2.29	2.39	2.99	1.28	1.58	2.11	2.31	2.94	3.4
Bentonite	-0.24	-0.1	-0.007	0.1	0.93	1.33	1.44	2.2	2.63	3.36	3.62	3.83

Tableau 17 : Détermination d'isotherme de FREUNDLICH pour le bleu de méthylène.

Sorbants	Ln Ce (mg/l)						Ln Q (mg/g)					
NT-Sorbant	1.38	1.94	2.27	2.48	2.58	2.9	0	1.9	1.65	2.07	2.81	2.9
H-Sorbant	0.4	1.01	1.17	1.19	1.5	1.87	1.25	1.98	2.46	2.81	3.23	3.77
Ca-Sorbant	0.22	0.55	0.91	1.01	1.17	1.38	1.32	2.11	2.52	2.84	3.28	3.82
Bentonite	-1.89	-1.12	-0.69	-0.47	0.04	0.28	1.57	2.26	2.67	3.38	3.66	3.88