



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat
Département de Génie des Procédés

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Master**

**UTILISATION D'UN DECHET AGRICOLE
TRAITE CHIMIQUEMENT COMME
BIOSORBANT POUR L'ENLEVEMENT D'UN
COLORANT TEXTILE AZOIQUE**

Présenté par :

- DJEFAFLIA MOHAMED ALI

DIRECTEUR DE MEMOIRE : M^{me}, Laamami-Guechi, MCA, Université Badji Mokhtar- Annaba

Devant le jury :

Président : Deradji Ahmed

Membre : Ferkous Hamza

Pr,

MCB,

Université Badji Mokhtar-Annaba

Université Badji Mokhtar-Annaba

Année 2018

Dédicace

A mes parents en témoignage de mon affection et mon admiration, pour leur courage et leur patience et pour qui je ne trouverai jamais les mots pour les qualifier et je ne saurai jamais exprimer toute ma reconnaissance...

A mes frères Houssein et Yakoub et, à qui je souhaite tellement de succès et de réussites, bonne chance dans votre vie, que la vie vous sourira, que vous trouvez ici l'accomplissement de tous vos vœux...

A mes très chers amis et frères Seif, Waheb, Dadi, Amin, Walid pour leur amitié, je les remercie pour le sourire qu'ils ont su toujours dessiner sur leurs visages, pour leurs bonnes humeurs, pour leurs esprits créatifs et leurs sens de l'écoute.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mohamed ALI

Remerciements

Pour commencer, nous remercions Allah, le tout puissant pour son aide, sa miséricorde et pour le courage qu'il nous 'a attribué afin de pouvoir réaliser ce présent travail de fin d'études.

nos premières pensées va tout naturellement à nos parents, sans eux nous ne serons pas en train d'écrire ces remerciements.

*nous remercions vivement Madame **Laamami Guechi**, maître de conférence A à l'Université Badji Mokhtar Annaba pour la confiance qu'elle nous a témoignée en décidant de prendre nos encadrement pour ce projet qui nous tient énormément à cœur et nous sommes résigné, malgré tous les obstacles, à poursuivre jusqu'au bout si Dieu le veut.*

Nous exprimons nos vives reconnaissances à l'ensemble du membre de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Nous remercions tous nos enseignants du département en particulier ceux qui nous 'ont inspiré durant notre cursus de master

.

Nous 'adressons également nos profondes reconnaissances au personnel du département.

Il nous 'est particulièrement agréable de remercier aussi tous nos amis du Département de Génie des Procédés qui nous 'ont aidé et accompagné tout le long de notre cursus universitaire.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Structure d'un bon adsorbant	26
Figure I.2	Mécanisme d'adsorption	27
Figure I.3	Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain	28
Figure I.4	Les isothermes d'adsorption en phase liquide	31
Figure II.1	Les feuilles de vignes avant et après leurs préparations dans cette étude	36
Figure II.2	Évolution du pH des suspensions dans l'eau distillée	37
Figure II.3	Évolution de la conductivité des suspensions dans l'eau distillée	38
Figure II.4	Dispositif expérimental	38
Figure II.5	Effet de la masse sur la cinétique de la biosorption	40
Figure II.6	Effet de la masse des biosorbant sur la concentration résiduelle du colorant dans la solution	41
Figure II.7	Effet de la masse de sel sur la quantité biosorbée	42
Figure II.8	Evolution de quantité biosorbée fonction du temps pour différentes masses de NaCl	42
Figure II.9	Effet de la granulométrie des biosorbants sur la quantité biosorbée du colorant	43
Figure II.10	Effet du pH initial de la solution sur la quantité sorbée du colorant	44
Figure II-11	Effet de la température sur la quantité sorbée du colorant	45
Figure II-12	Effet de la concentration initial sur la cinétique de biosorption	46
Figure II.13	Effet de la concentration initiale de la solution sur la quantité sorbée du colorant	47
Figure II-14	Détermination de la constante de vitesse de biosorption du lagergreen pseudo-premier ordre différentes concentration initiales	48
Figure II.15	Détermination de la constante de vitesse de biosorption Blanchard du pseudo-premier ordre différentes concentrations initiales	51
Figure II.16	Equilibres d'isothermes de biosorption	52
Figure II.17	Modélisation linéaire des isothermes de biosorption par l'équation de Langmuir (forme 1) à 25°C	51
Figure II.18	Modélisation linéaire des isothermes de biosorption par l'équation de Langmuir (forme2) à 25°C	54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Classification chimique des colorants	16
Tableau I.2	Classification tinctoriale des colorants	17
Tableau II.1	Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales	49
Tableau II.2	valeurs des paramètres du modèle de Blanchard pseudo-second ordre et coefficients de corrélation pour différentes concentrations du colorant	50
Tableau II.3	Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 1 de l'équation de Langmuir pour la biosorption.	54
Tableau II.4	Coefficients de corrélation et paramètres de la forme 2 de l'équation de Langmuir pour la biosorption	54
Tableau II.5	Coefficients de corrélation et paramètres du modèle de Freundlich pour la biosorption.	57

INTRODUCTION

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, etc. 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.

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, la biosorption, l'électrolyse, la solubilisation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques la biosorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels.

Cependant la performance et l'efficacité de cette technique de bioadsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme sorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

La recherche des biosorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Les résultats de ces études et, bien d'autres encore, ont montré que les déchets agroindustriels pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

Cette étude a pour objectif d'évaluer un déchet agricole, comme biosorbant pour l'enlèvement d'un colorant textile basique à partir de solutions aqueuses.

Cette étude est répartie en deux parties :

La première partie est consacrée à la pollution des eaux par les colorants et leurs effets sur la santé humaine et l'environnement, aux différents procédés d'élimination et à la description de phénomène d'adsorption, sorption et biosorption.

Dans la seconde partie a pour but d'utiliser le biosorbant. Pour cela, on a déterminer quelques caractéristiques physicochimiques du biosorbant, d'étudier l'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, la température, la masse de biosorbant, le pH initiale de la solution, la masse de sel (NaCl) et la granulométrie sur la cinétique de biosorption. Aussi, Nous allons modéliser les cinétiques de biosorption à différentes concentrations par deux modèles de cinétiques. EgalemeNt Nous avons étudié et modélisé les isothermes de sorption du colorant proposé comme modèle polluant par les feuilles de vignes brutes et traitées chimiquement à 25 °C.

PARTIE I

GENERALITES SUR LES COLORANTS ET L'ADSORPTION

INTRODUCTION :

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels (textile, papier, cuir, alimentaire...).

L'industrie des colorants un marché économique est pleine expansion considérable, mais aussi une source potentielle de pollution souterraine et atmosphérique.

La pollution de l'eau a pris une grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau et les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités sont devenues de plus en plus importants.

Plusieurs méthodes ont été élaborées pour l'assainissement des eaux usées dont la majorité sont basées sur des procédés de séparation physiques utilisant des matériaux adsorbants (.....)

L'adsorption est la méthode de choix la plus employée pour l'élimination des colorants.

I-1- GENERALITES

I.1.1- Définition :

Depuis la découverte des premiers colorants en 1856, l'industrie des colorants synthétiques aujourd'hui compte plus de 10.000 colorants. Il a été donc nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs. Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom. Ses caractéristiques essentielles telles que formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques y sont décrites ainsi que ses principaux domaines d'utilisation[1].

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 chromophore. Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons et ou des doublets libres d'électrons, situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits autochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'autochrome.

De manière générale, un colorant est un assemblage de groupes chromophores, de groupes autochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Lorsqu'un groupe autochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué. La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [2].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité de couleur décroissante dans le tableau suivant :

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I-1-2- STRUCTURE D'UN COLORANT :

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes NH₂, OH, COOH, SO₃H.

Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur.

Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes [3].

I-1-3- FAMILLES DES COLORANTS :

On distingue deux grandes familles de colorants :

I-1-3-1- Colorants naturels :

Ils peuvent être d'origine végétale ou animale.

a- Colorant d'origine végétale :

Ils sont extraits de plantes, d'arbres ou de lichens. Un exemple de plantes naturelles permettant de fabriquer des colorants : la garance qui donne une coloration rouge, l'indigo qui est très utilisé pour sa coloration bleue, la gaude qui donne une coloration jaune, le henné dont les feuilles contiennent un colorant rouge, le lichen végétal, le quercitron qui produit des teintes jaunes, les cochenilles utilisées pour la coloration rouge.

b- Colorant d'origine animale :

Ils sont extraits des insectes comme le kermès ou de mollusques comme la pourpre. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé la dizaine, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept milles exemplaires. Le premier colorant de synthèse a été obtenu par «William Henry Perkin» en 1856.

I-1-3-2-Colorants synthétiques :

Il s'agit de produits chimiques provenant de la synthèse industrielle du goudron et du pétrole que les chimistes mirent au point en étudiant la composition des meilleurs colorants végétaux. Le grand intérêt des colorants synthétiques est qu'il est possible, à partir des couleurs primaires, d'obtenir une gamme très étendue de coloris [4].

I-1-4- Classification des colorants:

Actuellement les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou G ou J = Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans le «*colour index*». Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (exemple: *C.I. acid yellow1*)[5]. D'une manière générale, les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats en outre: les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc.

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette de la molécule nécessaire à la coloration. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables. Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale. Dans cet écrit, nous allons aborder les deux classifications les plus rencontrées dans la littérature: la classification tinctoriale et la classification chimique. Néanmoins, d'autres classifications

Classe de colorants	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directes	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)

beaucoup plus générales sont établies, et ceci, selon l'origine des colorants: naturelle ou synthétique, selon leur usage: industriel ou alimentaire ou bien selon leur appartenance aux grandes familles chimiques: organique ou minérale (dans le dernier cas, on parle de pigments colorés).

I-1-4-1- Classification tinctoriale:

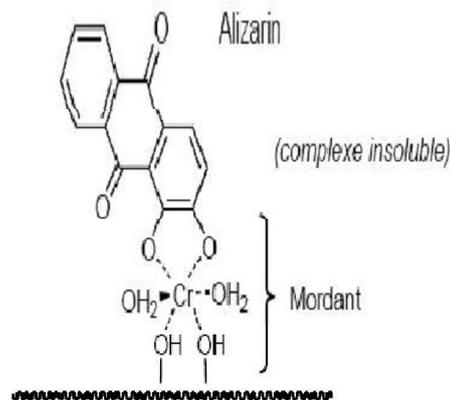
Cette classification permet aux utilisateurs professionnels, tels les teinturiers, de bien connaître le colorant en question. Il est clair que des informations comme la solubilité dans le bain de teinture, l'affinité vis-à-vis la fibre choisie et la nature de la fixation sont requises pour ce genre d'industrie. Dans le tableau I-2 on représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Dispersés	non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de Colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe Chimiquement

-Les différentes classes tinctoriales de ces colorants se définie de part leurs auxochromes, et sont, essentiellement, comme suit:

- **Les colorants à mordants :**

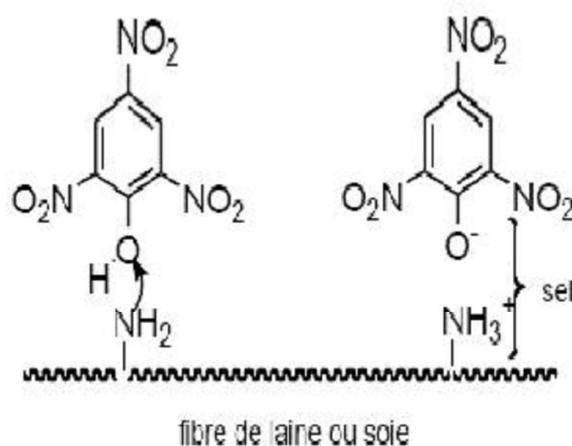
Des colorants solubles qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Cependant, le chrome est le métal le plus utilisé et pour ce, on les appelle «colorants chromatables». Ci-dessus est représenté un colorant à mordant qu'est l'alizarine et le complexe insoluble formé avec les fibres du tissu.



- **Les colorants directs (ou substantifs) :**

Des colorants solubles dans l'eau présentant une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Ces colorants contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives qui sont électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Leur affinité est due aussi à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge Congo par exemple est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ces colorants permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile.

Illustration:



- **Les colorants dispersés :**

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

- **Les colorants azoïques insolubles ou développés :**

Des colorants générés à partir de réactions de diazotations-copulations. Ils permettent d'obtenir, sur les fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. En effet, cette gamme de colorants est insoluble dans l'eau. Elle est très utilisée dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, elle ne présente aucune affinité pour les fibres textiles. Pour ce, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres.

- **Les colorants de cuve :**

Des colorants insolubles qui doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Cette classe de colorants est réputée pour sa bonne résistance aux agents de dégradation.

- **Les colorants réactifs :**

Des colorants qui 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 triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

- **Les colorants acides ou anioniques :**

Des colorants 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.

- **Les colorants basiques ou cationiques :**

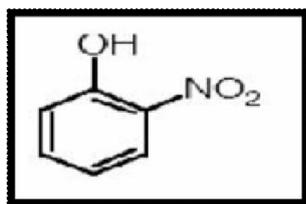
Des colorants essentiellement constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. En phase de disparaître de 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-1-4-2- Classification chimique:

D'une manière plus générale, les colorants peuvent être classés selon leurs groupements chromophores. Sur-ce, on obtient un bon nombre de familles chimiques et qui sont principalement les suivantes:

- **Les colorants nitrés et nitrosés :**

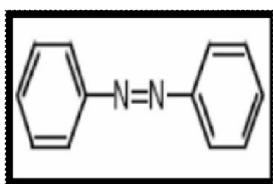
Des colorants formant une classe de substances très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait que leur prix est très modéré. Ceci est lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe «nitro» (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



- **Les colorants azoïques :**

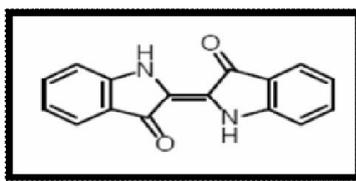
Des colorants caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6-7].

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 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [8].



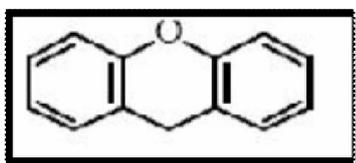
- **Les colorants indigoïdes :**

Des colorants tirant 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 substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [9].



- **Les colorants xanthènes :**

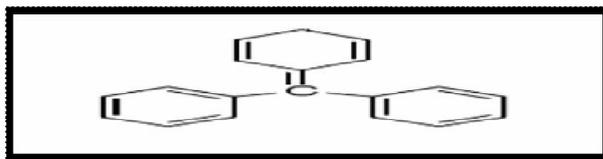
Des colorants constituant les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est, malgré tout, bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression [7].



- **Les colorants triphénylméthanés :**

Des colorants qui dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

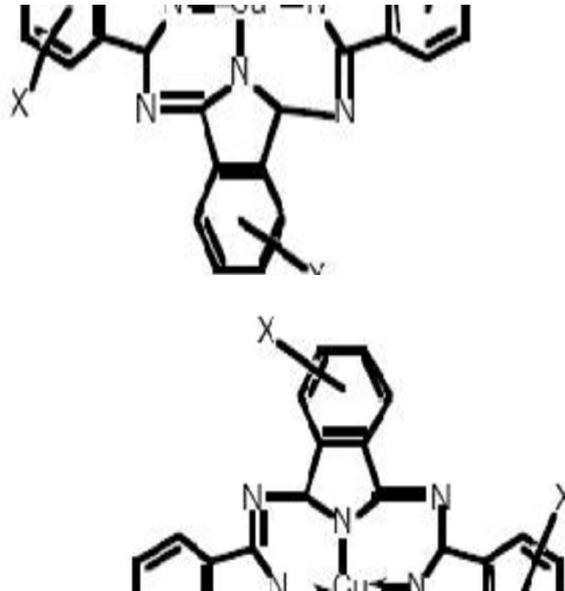


Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.

Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les trouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

- **Les colorants phtalocyanines :**

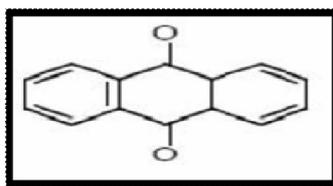
Des colorants ayant une structure complexe et possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ...).



-
-

- **Les colorants anthraquinoniques :**

Des colorants qui 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 quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes «hydroxyle» ou «amino». Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.



I-1-5- Aperçu sur les colorants alimentaires:

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classifier. Ainsi depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la «*C.X-Rose Colour Index*» de 1924; est venue ensuite celle de **shültz** en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils portent des numéros de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199). Cependant cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Les domaines d'utilisation sont, entre autres [11] :

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liqueur telles les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....
- La pâtisserie, tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie.

I-1-7- L'utilisation des colorants :

- La coloration à l'aide de pigments est utilisée aussi bien, pour les peintures, laits de chaux, stucs, tadelakts que pour les enduits.
- Les enduits sont traditionnellement colorés dans la masse par des sables locaux mais un ajout de pigments permet l'obtention de teintes plus diverses. Pour réaliser des couleurs très vives, il est nécessaire d'appliquer un lait de chaux coloré ou une peinture sur enduit encore frais (a fresco) ou sec (a secco)
- Les laits et peintures à la chaux peuvent également être appliqués sur d'autres surfaces telles que la pierre ou la brique.

I-1-8- LE DANGER DES REJETS TEXTILES

I-1-8-1- Les dangers évidents :

- **Eutrophisation:**

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.

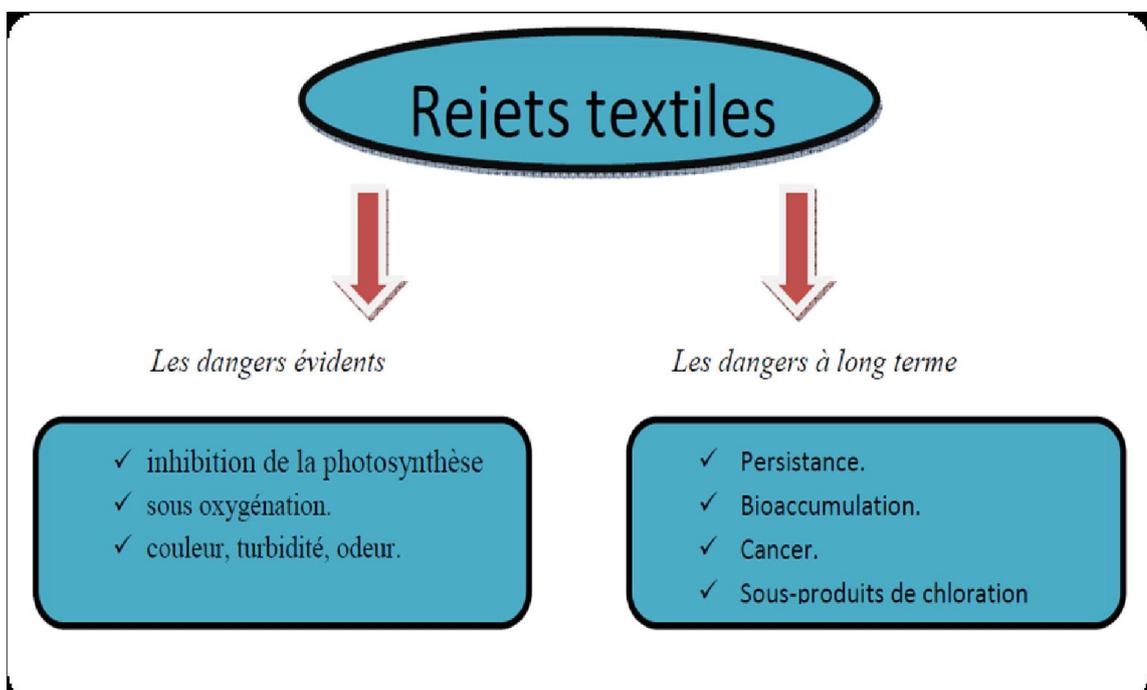
Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

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

- **Couleur, turbidité, odeur:**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [12] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil 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-1-8-2- Les dangers à long terme :

- **La persistance:**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [5]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

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

- **Bioaccumulation:**

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

- **Cancer :**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [5]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, [5] leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [7].

- **Sous produits de chloration (SPC):**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [8] 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 [5-8].

-La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

I-1-9- Méthodes de traitement des colorants (action curative):

Le problème assujéti à la pollution induite par les colorants est principalement lié aux rejets textiles. Le traitement de ces derniers, compte tenu de l'hétérogénéité de leur composition,

conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En effet, au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. La chaîne de traitement comporte une première étape qui 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 second lieu dans les industries textiles d'après **Barclay** et **Buckley** [5] et **Kurbus** et **al** [8] se divisent en trois catégories:

- Des procédés physiques comportant des méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse-filtration, l'adsorption (sur charbon actif) et puis l'incinération.
- Des procédés chimiques, avec l'oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels le NaOCl, H₂O₂), les méthodes complexe-om-étriques, l'utilisation de la résine échangeuse d'ions et puis la réduction (usant par exemple de Na₂S₂O₄).
- Des procédés biologiques, en utilisant un traitement aérobie (présence d'oxygène) ou un traitement anaérobie (absence d'oxygène). Quelques procédés sont abordés ci-dessous:

I-1-9-1- Les procédés physiques:

a- Méthodes physico-chimiques:

- **coagulation – floculation:**

C'est des processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés, par des flocculant chimiques, en espèces plus visibles et séparables, dites: floes. Malheureusement, cette méthode ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [23]. Beaucoup d'investissements sont nécessaires pour cette méthode car des quantités de boue importantes résultent de ce procédé et la réutilisation ou la régénération de celle-ci semble la seule issue.

b- Filtration sur membrane:

C'est une filtration où on utilise une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est bien défini, d'une manière que tous les polluants ayant des diamètres supérieurs seront retenus. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer.

Dans ce procédé, on distingue: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration ou encore l'osmose inverse. En ce qui concerne le traitement des bains de teinture, la nano-filtration est la méthode usuelle et la membrane agit comme un filtre moléculaire.

D'autre part, pour les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve, on procède par microfiltration utilisant une membrane écran [24].

c- Adsorption:

C'est un procédé qui consiste à transférer le polluant de son milieu d'origine ou la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface de l'adsorbant (solide). Ce mode de traitement reste, malgré tout, très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls, les colorants cationiques, les colorants à mordant, les dispersés, réactifs et de cuve sont éliminés par cette technique, [25] même en faisant appel au charbon actif, considéré comme l'adsorbant le plus efficace. Pour décrire les mécanismes de ce phénomène, plusieurs modèles théoriques ont été élaborés.

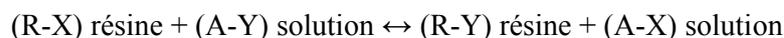
I-1-9-2- Les procédés chimiques:

Les méthodes d'élimination chimiques, contrairement aux méthodes physiques, sont des méthodes destructives. Les polluants ou les molécules polluantes mères, ne sont pas existantes à la fin du traitement.

Ceci dit, on distingue beaucoup de procédés chimiques, notamment les techniques d'oxydation qui sont généralement appliquées, pour le traitement des composés organiques, dits dangereux, présents en faibles concentrations, en prétraitement, avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les méthodes d'élimination telles que la photolyse ou les méthodes d'oxydation avancées, en milieu homogène ou hétérogène, seront abordées plus loin. Mais pour lors, nous allons présenter une méthode chimique dite: échange d'ions ou méthode de séparation.

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique et inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un élément par un autre, entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide.



(X, Y) étant les espèces échangeables et A le solvant.

Il existe différents types d'échangeurs :

- Les échangeurs cationiques forts où les sites sont des groupements sulfonates.
- Les échangeurs cationiques faibles où les sites sont des groupements carboxyliques.
- Les échangeurs anioniques où les sites sont des groupements amines.
- Les échangeurs inertes qui possèdent la caractéristique essentielle de fixer les composés à éliminer.

Le principe de l'échange demeure lié principalement aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de **Van der Waals** (affinité). L'échange d'ion peut être appliqué dans les cas suivants:

- Rétention des métaux lourds toxiques (Cd^{2+} , Pb^{2+} ...).
- Rétention d'espèces anioniques telles que les nitrates, les sulfates etc....
- Élimination des colorants cationiques et anioniques.
- Adoucissement des eaux (élimination du Ca^{2+} et Mg^{2+}).

Des travaux récents ont permis de mettre en évidence l'efficacité d'élimination de 3 types de colorants (rouge, bleu et jaune) par échange d'ions sur une résine du type Amberlite IR 120. Rappelons que ces colorants sont utilisés dans le domaine textile. Les quantités échangées par gramme d'échangeur sont de l'ordre de 53,42 mg/g pour le colorant rouge, de 24,00 mg/g pour le colorant bleu et enfin de 122,70 mg/g pour le colorant Jaune.

a- Les procédés biologiques:

Le traitement biologique est une méthode, faisant appel à des micro-organismes, qui pourrait être nécessaire à la dégradation des composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale et aboutir au carbone minéral (CO_2) et à la formation de molécules d'eau (H_2O), comme produits de traitement, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un, ou plusieurs composés ayant une structure différente de la molécule mère. Cependant, bon nombre de colorants synthétiques utilisés dans le domaine textile se sont avérés résistants à la biodégradation.

Les procédés biologiques sont souvent assistés par des mesures telles que la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène).

Principalement, on distingue deux méthodes de biodégradation: aérobie et anaérobie.

- **Traitement aérobie:**

C'est un traitement biologique usant de micro-organismes, en présence d'oxygène.

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Une partie des eaux est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles.

Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement.

- **Traitement anaérobie:**

En l'absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé est d'une grande efficacité dans le traitement des effluents très chargés, caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux, permet de produire des quantités importantes de méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage et l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas synonyme d'une minéralisation totale des colorants. Par-contre, la formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée.

Jusqu'ici, nous avons brièvement abordé le sujet de la pollution induite par les colorants synthétiques, notamment ceux utilisés dans le domaine industriel (textile).

Après avoir contemplé quelques types de ces substances, les dangers directs ou à long terme liés à leur dispersion dans la nature, la menace toxique qu'ils représentent et quelques procédés utilisés pour le traitement des effluents, on propose de définir et détailler les méthodes de traitement qui seront utilisées dans ce travail telles que l'adsorption et les méthodes photochimiques.

I-2- L'adsorption:

Comme nous l'avons brièvement souligné auparavant, l'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [5]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de

l'adsorbât [34]. Il est aussi: spontané et provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: chimisorption et physisorption. Plus de détails sont évoqués ci-dessous:

I-2-1- Différents types d'adsorption:

I-2-1-1- L'adsorption physique (physisorption):

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de **Van Der Waals**) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible et aucune modification de la structure de la molécule adsorbée n'en résulte. Ce phénomène se produit se à basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant **Matson** et **Mark** [5]. préfèrent utiliser le terme d'**adsorption non spécifique**, due aux forces de **Van Der Waals** (attraction) et qui interviennent essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté.

I-2-1-2- L'adsorption chimique (chimisorption):

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique.

Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à hautes températures, de plus, il est caractérisé par son irréversibilité. Comme pour la physisorption **Matson et al** [36-37] préfère employer le mot d'**adsorption spécifique**, qualifiant le phénomène qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés, se trouvant sur les contours de tout le réseau cristallin. Dans ces conditions, ces derniers peuvent être à l'origine de l'interaction se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau (charbon actif), conduisant, en fin, à la formation de complexes.

Cependant, la distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile.

En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Aussi, on note que la matière adsorbante la plus citées et la plus utilisées est le «charbon actif» et c'est cette structure que nous allons essayer de détailler dans ce qui suit.

I-2-2- APPLICATION :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation, à savoir [5,7]:

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

- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voir une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

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

I-2-3- Principaux facteurs influençant sur l'adsorption :

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant [11].

I-2-3-1- La température :

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [12].

I-2-3-2- La natures de l'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- **La surface spécifique :**

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé [5].

- **La structure de l'adsorbant :**

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [5,8].

•La polarité :

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [12].

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant.

I-2-3-3- La Natures de l'adsorbat :

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- ✓ de l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- ✓ de sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- ✓ -de sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- ✓ de sa concentration

I-2-3-4- La 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 [11].

I-2-4- Aperçu sur le mécanisme d'adsorption:

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. Ci-dessous, sont schématisés les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques en processus d'adsorption:

- Diffusion de l'adsorbât, de la phase liquide externe, vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

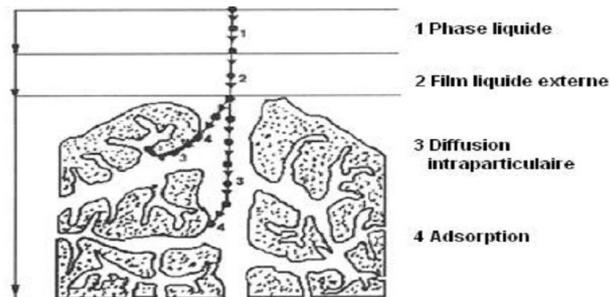


Figure 2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [40]

Le calcul de la constante d'adsorption (**Kad**) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple (**Lagergren**) :

$$\frac{dQ}{dt} = \text{Kad}(Q_e - Qt)^{\gamma}$$

Avec:

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

Q_t : Capacité D'adsorption à l'instant t.

Kad : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

γ: Ordre de la réaction.

Dans le cas où $\gamma = 1$ (le cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination et la constante **Kad** , à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration, on trouve :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Qt} = \text{Kad} dt \Rightarrow \ln(Q_e - Qt) = - \text{Kad}t + \ln Q_e$$

La constante Kad est déterminée graphiquement en représentant:

$$\ln(Q_e - Qt) = f(t)$$

I-2-5- Capacité d'adsorption:

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée.

Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante [8]:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

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

Q₀ : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

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

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

m : Masse du support (g).

Peuvent influencer la capacité d'adsorption [5,8].

I-2-6- L'adsorbat :

Nous avons choisi comme sorbat deux colorants cationique et anionique (RB29 et BBR) les expériences ont été réalisées avec des solutions du (RB29 et BBR) préparées par dissolutions de 1g pour chaque colorant dans 1L d'eau distillée. Deux colorants est de masses moléculaires 368,88 g/mol et 825,99 g/mol et la formule chimique C₁₉H₁₇ClN₄S et C₄₅H₄₄N₃NaO₇S₂ dans cette étude nous avons fixé le pH initial à 4,53 et 5,52 respectivement pour le RB29 et BBR.

I-2-7- Isothermes d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [41,42]. Elles permettent essentiellement:

De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.

D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire. De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes [41].

I-2-7-1- Classification des isothermes d'adsorption:

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption: la classe **S** (Sigmoïde), la classe **L** (Langmuir), la classe **H** (Haute affinité) et la classe **C** (partition Constante). Ci-dessous, sont schématisées, ces différentes isothermes avec de brèves définitions:

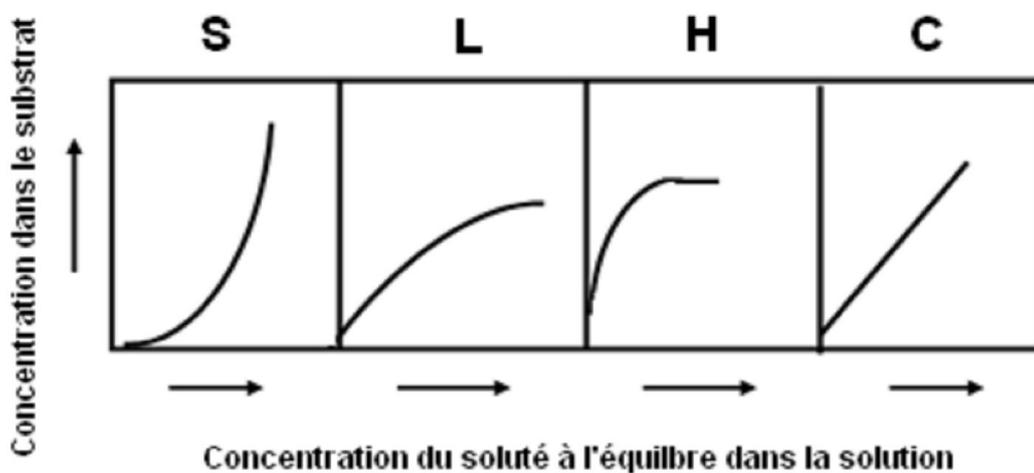


Figure 3 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [43]

Cette classification tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses [44]:

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

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

- **La classe L:**

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

- **La classe S:**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de **Van Der Waals**, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [45].

- **La classe H:**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [5].

- **La classe C:**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [5].

I-2-7-2- Modèles d'isothermes:

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une

température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de **Langmuir** (1918) et celle de **Freundlich** (1962):

a)- Isotherme de Langmuir:

La théorie de **Langmuir** (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes:

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

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

$$Q_e = \frac{Q_o * aC_e}{1 + aC_e}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

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

a : Coefficient d'adsorption.

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$= \frac{1 + aC_e}{Q_o * C_e} = \frac{1}{Q_o * aC_e} + \frac{1}{Q_o}$$

Cela permet de déterminer les paramètres: Q_o et a

En représentant:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_e}$$

Nous pouvons déduire ainsi:

Q_o , à partir de l'ordonnée à l'origine.

a , à partir de la pente.

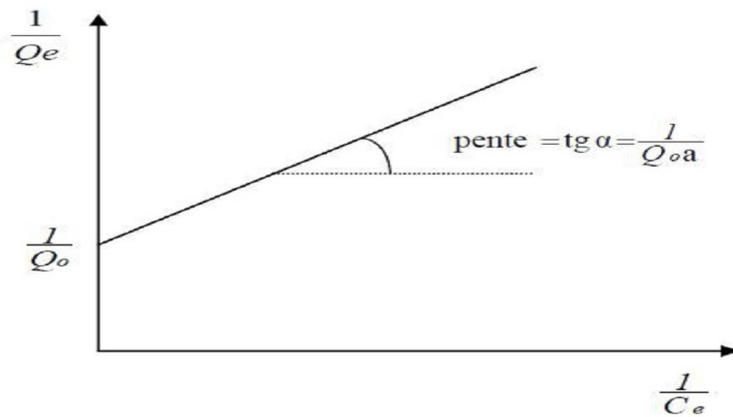


Figure 4 : modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir

On peut également déduire Q_{∞} à partir de la courbe expérimentale représentée par $Q_{\infty} = f(C_{\infty})$ et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous:

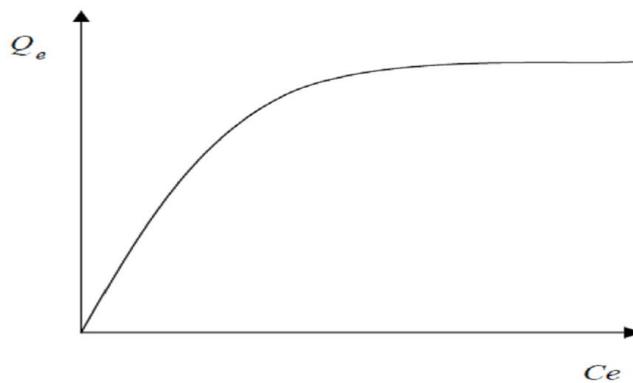


Figure 4: isotherme d'adsorption $Q_{\infty} = f(C_{\infty})$

b)- Isotherme de Freundlich:

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:

$$Q_e = K_f * C_e^{1/n}$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich.

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

La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

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

$$\ln Q_e = f(\ln C_e)$$

Voir la figure ci-dessous:

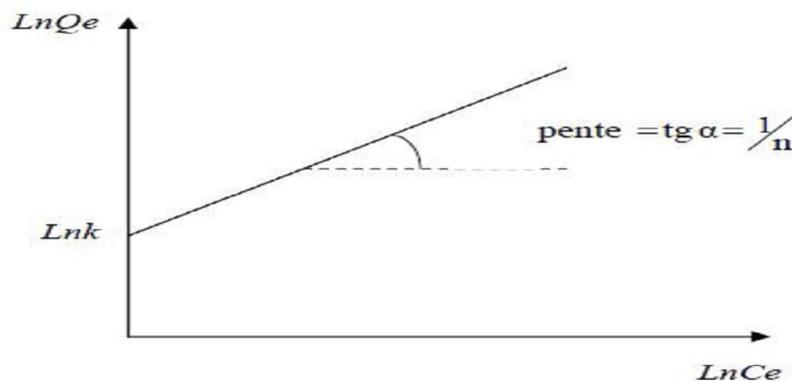


Figure 5: linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln Q_{\square} = f(\ln C_{\square})$

On note que:

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

Voir la figure ci-dessous:

PARTIE II BIOSORPTION D'UN COLORANT TEXTILE PAR UN BIOSORBANT PROPOSE TRAITÉ

II. INTRODUCTION

Dans cette étude, on a essayé de déterminer quelques caractéristiques physico-chimiques des biosorbants à savoir la densité apparent, le relargage d'ions et le point de charge zéro (PZC).

La connaissance de la cinétique de biosorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale du biosorbant. Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet des conditions opératoires sur la cinétique de biosorption de ce colorant textile, telle que :

- La concentration initiale ;

- La salinité du milieu ;
- La température de la solution ;
- Le pH de la solution ;
- La granulométrie ;

Après, les résultats expérimentaux des cinétiques de biosorption à différentes concentrations sont modélisés par deux modèles cinétiques, pseudo-premier ordre et ce de pseudo second ordre. Les équilibres d'isothermes sont vérifiés par Langmuir avec ces formes linéaires et par Freundlich, pour permettre de préciser leurs validités.

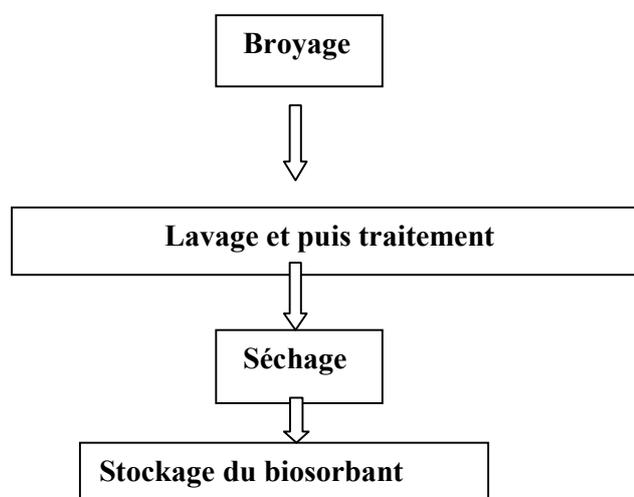


Figure II-1 : Protocole de préparation des biosorbants

II-2- ADSORBANT

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g.

La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être pas adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires).

II-2-1- BIOSORBANTS

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons.

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des biopolymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine et le chitosane. De part leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché. En effet, *Bailey et al* note qu'un sorbant est taxé de "bon marché" s'il est abondant.

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel. Ces derniers regroupent les matériaux d'origine végétale, qui sont riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines.

II-2-2- Caractères et propriétés des adsorbants

Beaucoup de substances chimiques de nature très différentes peuvent être utilisées comme adsorbants à condition de présenter certaines propriétés [49]:

↳ *Insolubilité*

Elle est pratiquement totale dans les solvants et éluant utilisés; inertie chimique vis-à-vis d'eux et des substances à adsorber.

↳ *Surface spécifique importante*

La surface spécifique des adsorbants est leur surface par unité de masse. Elle est liée à leur granulométrie et à leur porosité. Une grande surface spécifique est en général souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures adsorptions. Elle dépend de la nature de l'adsorbant et de sa préparation. Elle est ainsi très grande pour les poudres de charbon végétal ou animal dont le pouvoir adsorbant est considérable.

↳ *Activité*

L'activité des adsorbants est très variable. Elle dépend de leur nature, de leur préparation mais surtout de leur teneur en eau. La majorité d'entre eux possèdent en effet, des groupements polaires et ont tendance à fixer sur quelques-uns de leurs sites les molécules d'eau de l'atmosphère ou celles contenues dans les solvants rarement parfaitement anhydres. Certains sites sont alors saturés et la capacité d'adsorption en est modifiée.

Pour obtenir une bonne reproductibilité, il est nécessaire de travailler à activité constante, ce qui nécessite soit de réactiver les adsorbants au moment de leur emploi soit parfois de les désactiver.

La durée et la température varient selon chaque adsorbant car il est nécessaire d'éviter le départ des molécules d'eau liées qui font partie de sa structure même.

II-2-3- Critères de sélection des adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères.

↪ Cinétique

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements.

↪ Sélectivité

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.

↪ Capacité

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.

↪ Résistances mécanique, chimique et thermique

Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

↪ Coûts de fabrication

Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

↪ Régénérabilité

Pour les procédés avec régénération, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.

II-2-4- Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants :

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants.

II-3- les caractéristiques physico-chimique

II-3-1- La densité apparente

La détermination de la densité apparente de biosorbant, la feuille morte de platane utilisé dans cette étude est réalisée par pesée d'un volume de 100ml de biosorbant tassées dans une éprouvette [1,12]. La valeur moyenne obtenue de deux essais pour la masse volumique apparente est de **0,19 g/cm³**.

II-3-2- le point de charges zéro (PZC)

Le point de charges zéro PZC est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Les forces électrostatiques qui sont dépendent de la charge électrique du matériau biosorbant et de celle des ions de colorant qui viennent au contact pour se sorbée. Pour cela, la détermination de point de charge zéro (PZC) est indispensable. Le pH de solution est mesuré et cette valeur correspond au point de charge zéro. Le PHpzc de notre biosorbant est égale à 6,6.

II-3-3- LA CONDUCTIMETRIE

La cinétique de relargage des ions de biosorbant dans un d'eau distillée est suivie par la mesure de la conductivité électrique. La figure II-4 montre que la majeure partie des ions relagués par la biosorbant est réalisée durant la première heure. La conductivité électrique se stabilise à la valeur de 10.52 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

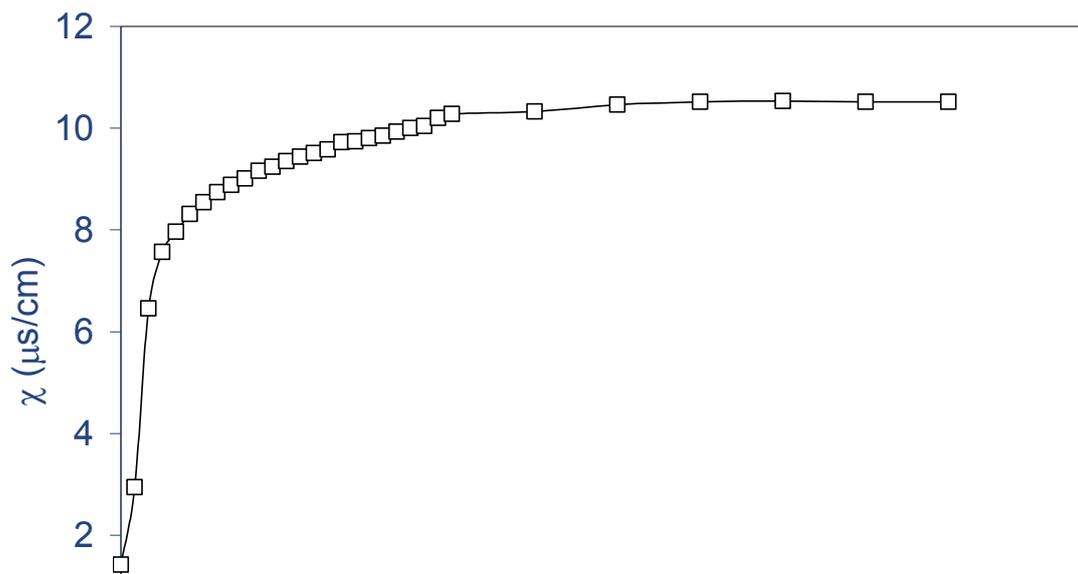


Figure II.3: Evolution de la conductivité d'une suspension du biosorbant dans l'eau distillée.

II-4- RESULTATS ET DISCUSSIONS :

II-4-1- LA CINETIQUE DE SORPTION

II-4-1-1- L'INFLUENCE DU PH

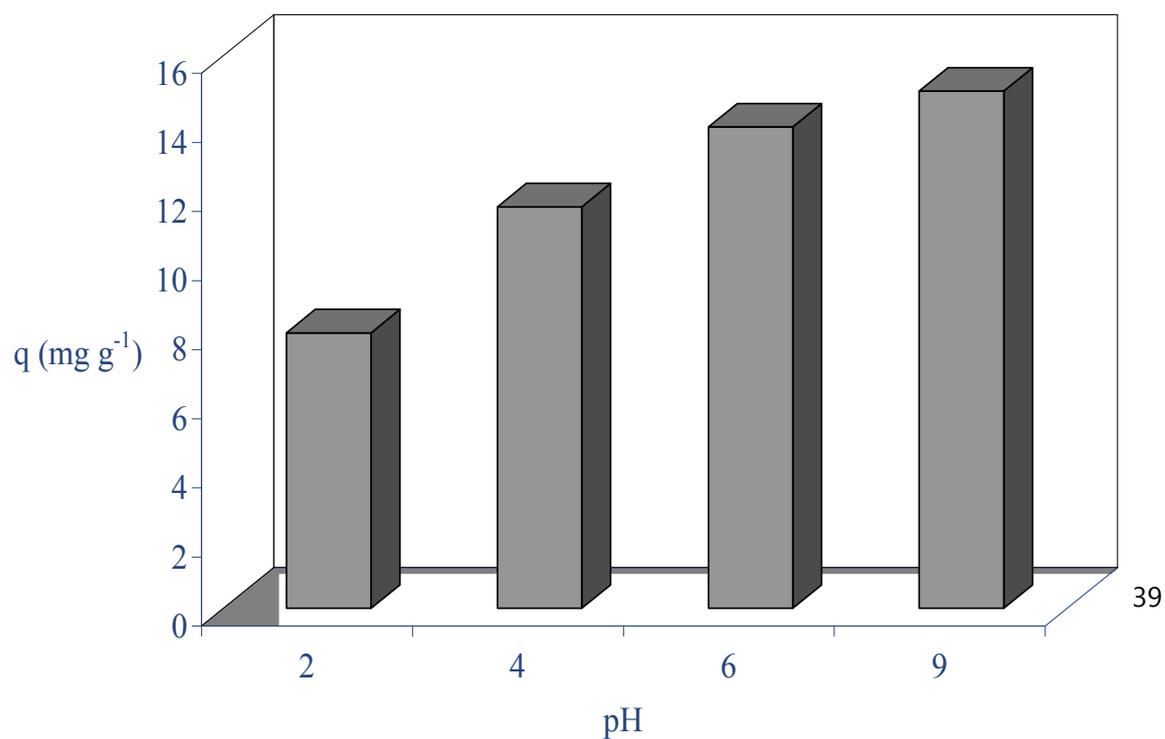


Figure II.4: Effet du pH de solution sur la quantité sorbée du colorant

II-4-1-2- EFFET DE TEMPERATURE

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption d'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de la biosorbant ; suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité de sorption.

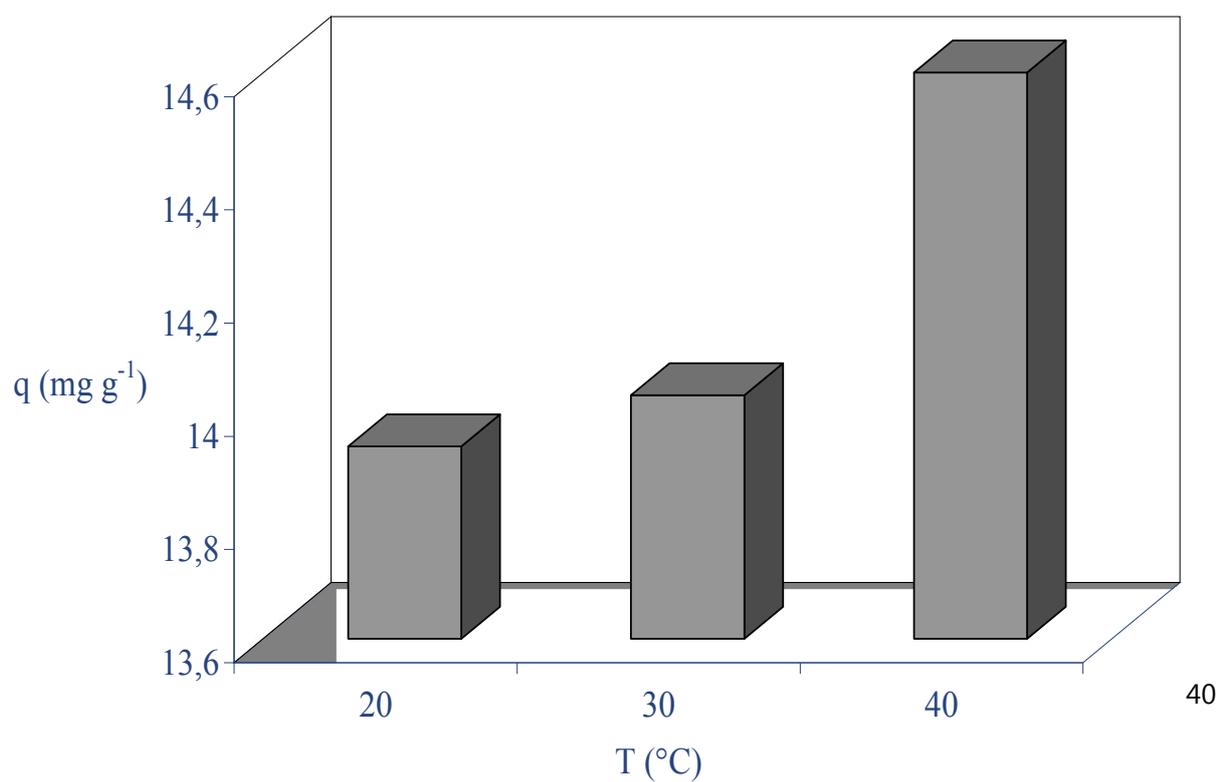


Figure II.5: Effet de la température de solution sur la quantité sorbée du colorant

II-4-1-3- EFFET DE GRANULOMETRIE :

La granulométrie du matériau biosorbant joue un rôle sur la vitesse à laquelle le transfert des ions vers le biosorbant est réalisé. Ainsi, une granulométrie plus faible qui peut parfois augmenter la surface d'échange (surface spécifique) suivant la porosité du matériau, facilite l'accès aux sites actifs responsables de la fixation.

II-4-1-5- Effet de la force ionique

Pour étudier l'effet de la force ionique sur la biosorption du colorant, nous avons ajouté à nos mélanges des masses variables de chlorure de sodium (5g à 10g) et chlorure de potassium.

II-4-1-6- Effet de la concentration initial

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur le processus de sorption par le biosorbant, on fait varier la concentration de sorbat de en présence de Chaque solution Les prélèvements effectués permettent de suivre l'évolution la concentration de colorant dans

Modélisation cinétique de la sorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

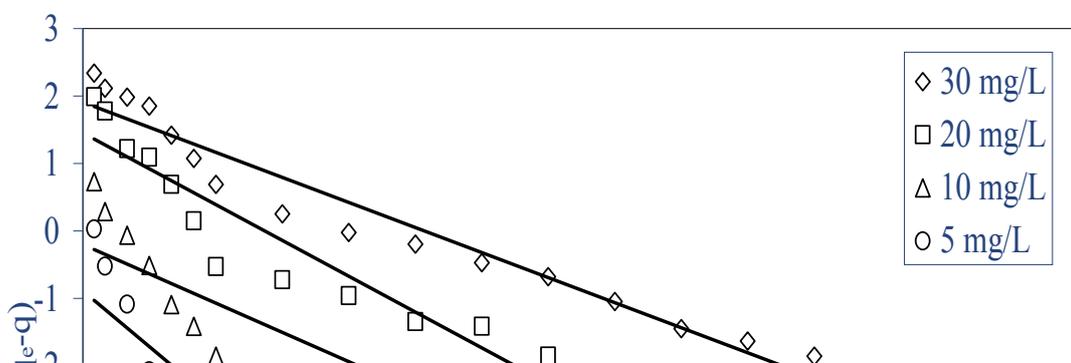
Modèle de pseudo premier ordre

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est décrite par **pseudo premier ordre** comme suite :

Après intégration et application de condition initiale $q_e=0$ à $t=0$, l'équation prend la forme suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e \quad \text{II-1}$$

La représentation graphique de la variation de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de temps.



2-Modèle de pseudo second ordre

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption par [55].le modèle de Blanchard linéarisée par H_0 est réalisée en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{II-3}$$

Après intégration de l'équation ..., en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons :

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{q_e^2} K^2 \quad \text{II - 4}$$

La vitesse initiale de sorption h est déterminée par la relation :

$$h = K_2 q_e^2$$

h : la vitesse initiale de sorption (mg/g min)

Les paramètres obtenus à l'aide du modèle et les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau 1

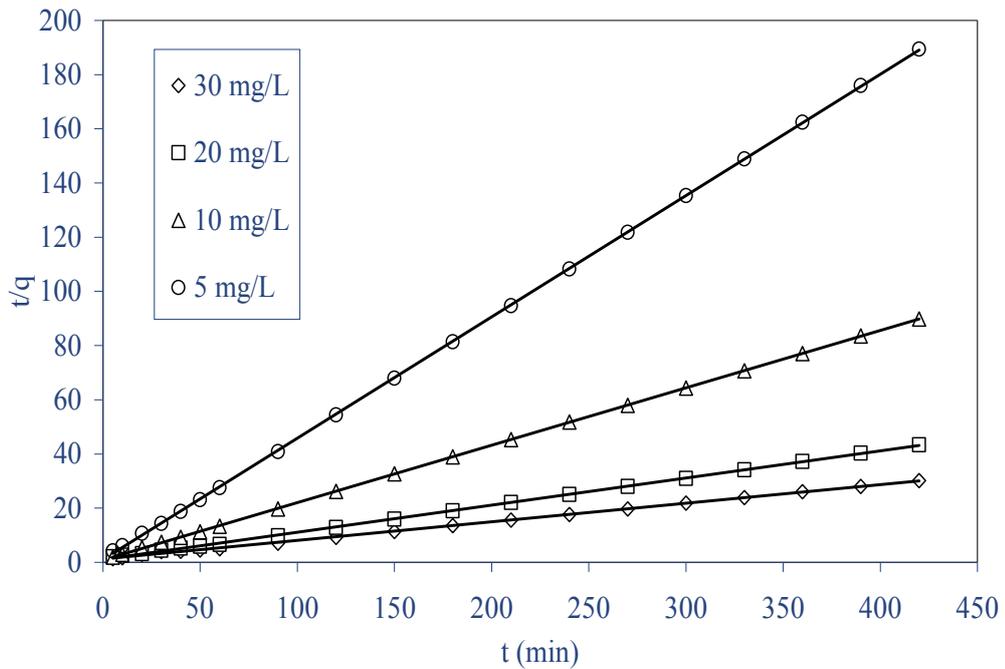


Figure II.15 : Détermination de la constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre

L'isotherme de sorption :

Toutes les déterminations des équilibres isothermes de sorption ont été réalisées en réacteurs discontinus, selon le même protocole expérimental précédemment.

Une isotherme de sorption peut être définie une relation spécifique entre la concentration d'un soluté en solution et sa quantité sorbée par le sorbant. La quantité sorbée est déterminée par un bilan de matière :

$$q_{\square} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} v \quad \text{II-3}$$

Ou

C_0 : concentration initiale de soluté (mg.L^{-1})

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1})

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

m : masse de sorbant (g)

V : volume de solution (L)

D'après la classification de Giles et al , toutes les isothermes montrent une allure du type L.

Equation de Langmuir :

Le modèle le plus utilisé est celui de Langmuir donné par la relation:

$$\frac{bC}{1+bC} \quad \text{II-4}$$

Ou

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

q_m : quantité maximale sorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale de sorption (mg.g^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

b : constante reliée à l'énergie libre de sorption (L.mg^{-1})

Modèle de Langmuir formel

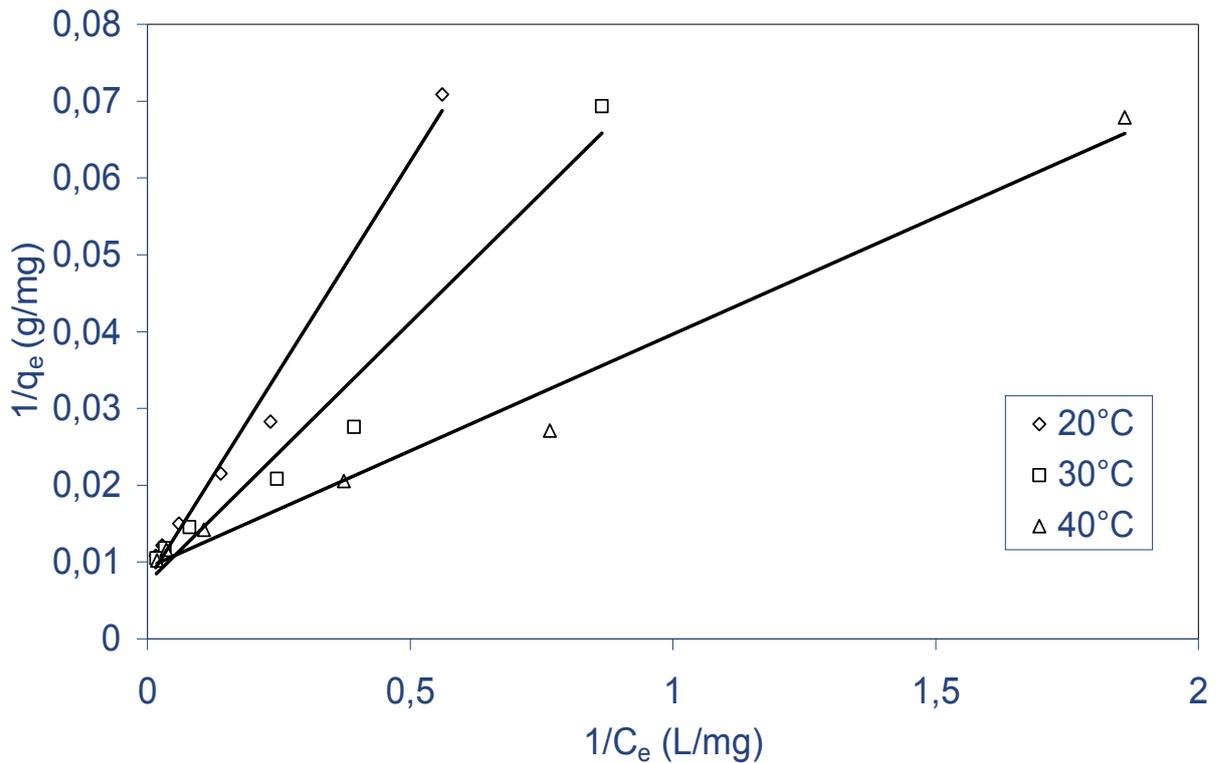
La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation (**forme1**) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \frac{1}{C_e} \quad \text{II-8}$$

En traçant $\frac{1}{q_e}$ En fonction $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{b \cdot q_m}$ Et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$

La modélisation des résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption par le biosorbant est présentée sur la figure....

Tableau3 : Paramètres du modèle de Langmuir (forme1) et les coefficients de corrélation pour le biosorption



Modèle de Langmuir forme II

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Weber (forme2) :

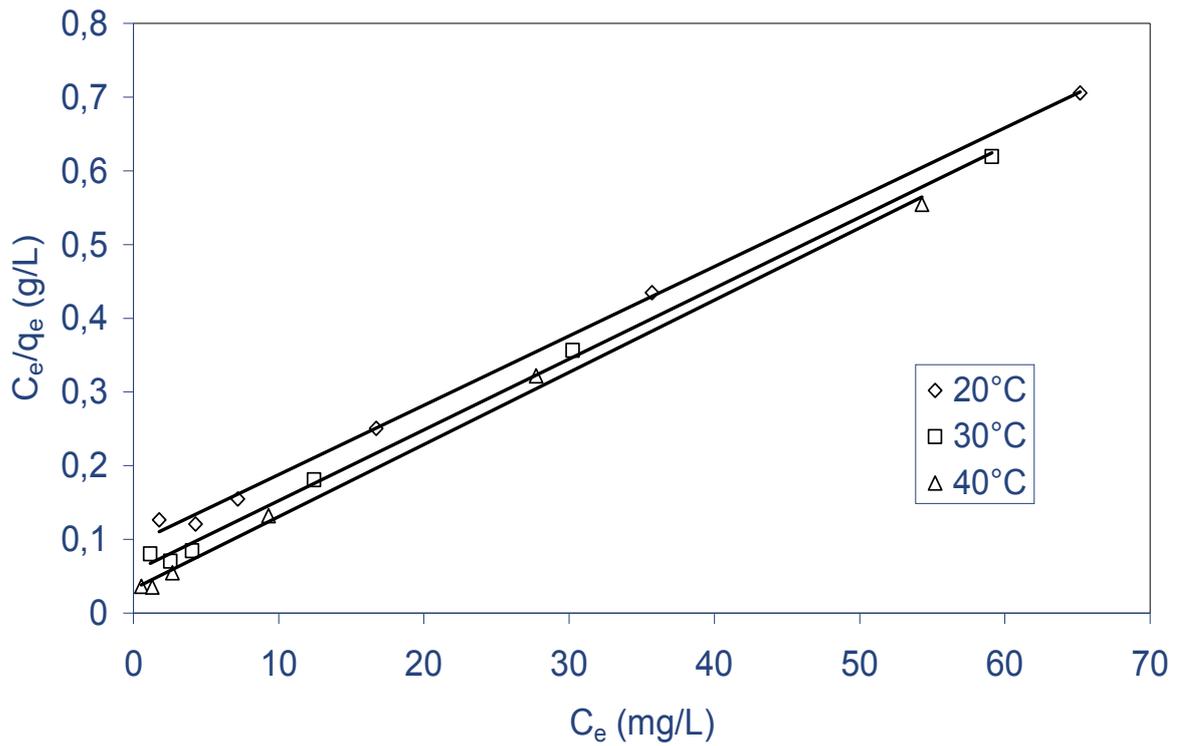
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{II-9}$$

Si on trace (C_e/q_e) en fonction de C_e on obtient une droite d'une pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/bq_m$.

Les résultats de cette modélisation est illustré sur la figure et les paramètres sont regroupés dans le tableau....

Tableau... : Paramètres du modèle de Langmuir (forme2) et les coefficients de corrélation .

- La forme2 donne un très bon ajustement des données expérimentales car les coefficients de corrélation obtenus sont très bons(...)



.....

Ou :

.b : La constante de Langmuir

C_0 : La concentration initiale

Quand :

$R_L < 0$ isotherme est irréversible.

..... l'isotherme est favorable

$R_L = 1$ l'isotherme est linéaire.

..... L'isotherme est défavorable.

CONCLUSION

Les objectifs fondamentaux de ce travail étaient d'étudier et de modéliser la sorption d'un colorant cationique textile, à partir de solutions aqueuses par un déchet agricole en mode batch. Les principales caractéristiques du matériau biosorbant employée dans cette étude ont été déterminées.

Références Bibliographiques

- [1] Z. Kameli, Biosorption des colorants par les écorces de banane. Mémoire de master, Université Badji Mokhtar Annaba (2012).
- [2] E.Z. Guivacrch., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 200
- [3] J.J. Donzé., Colorants textiles, Chimie organique, Techniques de l'ingénieur, K 350
- [4] S. Hamsas. Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique, Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2008.
- [5] D. Chawki. Évaluation de l'écorce de melon (*cucumis melo L.*) comme sorbant non conventionnel et à faible coût pour l'enlèvement d'un colorant basique à partie de solution aqueuse, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba (2010).
- [6] J F Blais, Dufresnes, G Mercier. État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau* 12. 687-711, 1999.
- [7] Chitour C.E. Physico-chimie des surfaces. Volume 2. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Édition O.P.U. Alger, 1992.
- [8] I.Ghodbane, Sorption de quelques ions métalliques à partir de solutions aqueuses par les écorces d'eucalyptus, Mémoire de Magister, université Badji Mokhtar Annaba (2007).
- [10] M. Zamouche., Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuse, Mémoire de Magister, université Badji Mokhtar Annaba (2010).
- [11] E.K Guechi, Enlèvement des colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2013).
- [12] S. Oualha., M. Benyoucef., Biosorption de la Rhodamine B par les feuilles mortes, Mémoire de master, Université Badji Mokhtar Annaba (2015).
- [13] L.S. Balistreri, J.W. Murray, The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ionseawater, *Am. J. Sci.* 281 (1981) 788–806
- [14] H. Deng, L. Yang, G. Tao, J. Dai, Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation - Application in methylene blue adsorption from aqueous solution, *J. Hazard.Mater.* 166 (2009) 1514–1521

- [15] M. Auta, B.H. Hameed, Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, Chem. Eng. J 171 (2011) 502– 509
- [16] Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Journal of Hazardous Materials 147, 381-394, 2007