

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master

*Etude de l'adsorption du bleu de méthylène par un
adsorbant naturel – Tiges de dattes*

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par :

LOUCIF Khadidja

GHAZI Kamira

Sous la direction de :

Dr A. R. NADJI

Juin 2018

Remerciements

18/3770

Nous remercions ALLAH le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme notre travail.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Dr A. R. Nadji, nous tenons à lui exprimer particulièrement notre gratitude. Elle a guidé notre travail tout le long de la préparation de ce mémoire.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire des matériaux, du département génie des procédés. Nous tenons à remercier Mr Nemouchi Amar et Mme Bechichi Zohra, ingénieurs du laboratoire pour leur aide précieuse.

Nous remercions les membres de jury qui nous font l'honneur d'examiner ce travail.

Enfin, nous remercions, amis, collègues et toute personne ayant aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Dédicace

Je dédie ce modeste travail de mes années d'étude :

A mon exemple supérieure dans ma vie mon chère père « Amar » qui m'a toujours servi de modèle et des baux principes pour une vie idéale par sa patience, ses conseils, sa compréhensions pour m'avoir donnée la possibilité de faire ce que je voulais et pour leur soutien sans faille tout au long mes années d'étude.

A ma chère mère qui m'assuré un soutien inconditionnel par ses encouragements sur tous les plans, sa disponibilité, leur affection et leur grand amour aussi.

La lumière de mavie, ceux qui ont été à mes coté pour le meilleur Et pour le pire

A mon cher mari, sa mère, ses frères et leurs femmes: Abdelhak ,Ghania,

Ibrahim, Newal ,Youcef ,Dalal ,Monir ,fatiha , amina ,selma

Ames chère frères et leurs femmes :Ramzi, Newal, Mohamed, Imane, Ibrahim

et aussi à mes chère sœurs Amina et leur hommeHako,Selma .A toutes mes

aines

A tous qui ont pris place dans mon cœur

A mes collègues qui me partagent cette aventure

Et mes enseignants de l'université 8 mai 1945 de Guelma

A toute la promotion de 2^{ème} Année Master2017/2018.

Khadidja

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A ma chère famille, surtout mes parents \mathcal{H} . \mathcal{F}

qui sont toujours présents dans mon cœur

A mon mari \mathcal{M} en particulier qui m'a beaucoup encouragé

A mes frères Badri, Aymen, Iyed et à ma sœur Ikrame

A tous mes amis Ch, S, R.

A tous ceux qui sont proches de mon cœur

et ceux qui m'aidé sans exception.

Shagi kamira

Table des matières

RESUME ET ABSTRACT	I
ABREVIATIONS.....	II
LISTE DES TABLEAUX	III
LISTE DES FIGURES	IV
LISTE DES PHOTOGRAPHE.....	V

PARTIE THEORIQUE

Introduction générale.....	01
-----------------------------------	-----------

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1-Introduction.....	03
I.2-Historique des colorants.....	03
I.3-Définition d'un colorant.....	03
I.4-Nature des principaux colorants	04
I.4.1-Colorants naturels	04
I.4.2-Colorants synthétiques	05
I.5-Classification des colorants	05
I.5.1-Classification chimique.....	06
I.5.2-Classification tinctoriale	09
I.6-Applications des colorants	12
I.7- Toxicité des colorants et leurs impacts environnementaux	13
I.7.1-Toxicité	13
I.7.2-Bio-accumulation.....	14
I.7.3-Impact sur l'environnement	14
I.7.4-Impacts dangereux sur la santé	15
I.8-Normes et réglementation	15
Références bibliographiques.....	17

CHAPITRE II : LES ADSORBANTS

II.1-Introduction	19
II.2-Définition de l'adsorption.....	19

II.3-Phénomène d'adsorption	19
II.4-Cinétique d'adsorption	20
II.5-Types d'adsorption	21
II.5.1-Adsorption Physique (physisorption)	21
II.5.2-Adsorption Chimique (chimisorption)	21
II.5.3-Comparaison entre les deux types d'adsorption	22
II.6-Grands types des matériaux adsorbants.....	22
II.6.1-Charbons actifs	22
II.6.2-Zéolithes	23
II.6.3-Alumines activées.....	23
II.6.4-Gels de silice.....	23
II.6.5-Argiles activées	24
II.7-Critères de choix des adsorbants	24
II.8-Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	25
II.8.1-Température.....	25
II.8.2-Temps	26
II.8.3 Ph.....	26
II.8.4-Concentration initiale du polluant	26
II.8.5-Facteurs caractérisant l'adsorbat	26
Références bibliographiques.....	27

Chapitre III : METHODES DE TRAITEMENTS DES COLORANTS

III.1-Introduction	29
III.2-Méthodes physiques	29
III.2.1-Adsorption sur charbon actif.....	29
III.2.2-Coagulation	29
III.2.3-Floculation.....	30
III.2.4-Techniques membranaires.....	30
III.2.5-Secteurs concernés le traitement physico-chimique	34
III.3-Méthode chimique.....	34
III.3.1-Procédés classiques d'oxydation chimique	35

III.3.2-Procédés d'oxydation avancée (POA)	35
III.4-Traitement biologique	36
III.4.1-Aérobies	36
III.4.2-Anaérobie	37
Références bibliographiques.....	38

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV: MATERIELS ET METHODES

IV-1-Introduction	39
IV-2-présentation du biomatériau adsorbant étudié : Tiges de dattes	39
IV-3-Méthodologie de préparation et de caractérisation des tiges de dattes	39
IV-3-1-Paramètres physiques	40
IV-3-2-Paramètres chimiques.....	42
IV-4-Méthodologie d'analyse du colorant étudié : Bleu de Méthylène.....	43
IV-4-1-Présentation du colorant.....	43
IV-4-2-Préparation des solutions.....	43
IV.4.3-Analyse du BM par spectrophotométrie dans le visible	44
IV-5-Essais d'adsorption du colorant DM sur les Tiges de dattes	44

CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSIONS

V-1-Caractérisation des tiges de dattes	46
V-2-Résultats d'analyse du colorant étudié.....	48
V-3-Résultats des essais d'adsorption.....	48
V-3-1-Effet de la masse d'adsorbant.....	49
V-3-2-Effet du temps de contact et de la concentration initiale du BM.....	50
V-3-3-Effet du pH sur l'adsorption du BM.....	51
V-3-4-Effet de la température sur l'adsorption du BM.....	52
Conclusion générale.....	53

Résumé

Dans cette étude, il est question de valoriser un déchet d'agricole naturel ligno-cellulosique local en l'occurrence les tiges de palmiers dattier comme biosorbant pour adsorber le bleu de méthylène (BM) contenus dans l'eau, ils sont abondants et non réutilisés jusqu'à ce jour.

Les tiges des dattes trouvent en grande quantité et ont été récoltées dans l'Algérie. Une caractérisation de ce matériau est nécessaire, ont été réalisés avec un plan expérimental bien défini, pour trouver les conditions optimales d'adsorption. Les résultats des essais d'adsorption du BM sur les tiges utilisées brute, ont confirmé l'aptitude de ce matériau à adsorber les polluants colorés.

Mots clés : Adsorption, Tiges de palme dattier, bleu de méthylène.

Abstract

In this study, it is a question of valorizing a natural local ligno-cellulosic agricultural waste in this case the palm stems, abundant and not reused waste; as a biosorbent for adsorbing methylene blue (MB) contained in industrial waste. The date stems were characterized and the optimal adsorption conditions determined. The results of BM adsorption tests on the rods used raw, confirmed the ability of this material to adsorb colored pollutants.

Key words: Adsorption, Date stems, methylene blue.

Abréviations

BM :	Bleu de Méthylène
C :	Taux de sandre
Ce :	Concentration à l'équilibre
Ci :	Concentration initial des colorants
CU :	Coefficient d'uniformité
D_{app} :	Densité apparente
DBO₅ :	Demande Biochimique en Oxygène Le résultat sera obtenu au bout d'une durée de 5 jours
DCO :	Demande Chimique en Oxygène
DL50 :	La dose létale 50
H :	Taux d'humidité
K :	Coefficient de perméabilité
MEB :	Microscope Electronique à Balayage
POA :	Procédés d'oxydation avancée
Q_e :	Capacité d'adsorption à l'équilibre

Liste des tableaux

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité	
Croissante	06
Tableau I-2 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin.....	15
Tableau II-1 : Comparaison entre adsorption physique et chimique.....	20
Tableau II-2 : Les caractéristiques des principaux adsorbants	22
Tableau III-1 : Comparaison des domaines d'application des différentes membranes.....	33
Tableau IV-1 : représente les propriétés physico-chimiques du BM.....	40
Tableau V-1 : Caractérisation des tiges de dattes	43
Tableau V-2 : Valeur de λ_{\max} d'adsorbat	45

Liste des figures

Figure I-1 :	Exemple de colorant Azoïque.....	06
Figure I-2 :	Exemple de colorant triphénylméthane.....	07
Figure I-3 :	Exemple de colorant indigoïdes.....	07
Figure I-4 :	Exemple de colorant xanthènes.....	08
Figure I-5 :	Exemple de colorant anthraquinonique.....	08
Figure I-6 :	Exemple de colorant phtalocyanines.....	08
Figure I-7 :	Exemple de colorant nitré.....	09
Figure I-8 :	Colorant Azoïque insoluble.....	10
Figure I-9 :	Colorant de cuve.....	10
Figure I-10 :	Colorant direct.....	11
Figure I-11 :	Colorant à mordant.....	11
Figure I-12:	Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substancestoxiques (insecticides) dans un cours d'eau.....	14
Figure II-1:	Phénomène d'adsorption.....	18
Figure II-2 :	Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	19
Figure II-3 :	Représentation du charbon actif macroporeux et sa structure	21
Figure II-4 :	Principe d'adsorption sur les gels de silice.....	22
Figure III-1 :	Schéma représentatif de fonctionnement de différentes techniques membranaires.....	32
Figure V-1:	Courbe de la distribution granulométrique des tiges de dattes.....	47
Figure V-2 :	Courbe d'étalonnage du BM à 665 nm.....	48
Figure V-3 :	Influence de la masse sur l'adsorption du BM.....	49
Figure V-4 :	Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du BM sur les tiges de dattes.....	50
Figure V-5 :	Influence du pH sur l'adsorption du BM sur les tiges de dattes.....	51
Figure V-6 :	Influence de la température sur l'adsorption du BM sur les tiges de dattes	52

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à valoriser les déchets agricoles de tiges de dattes abondant dans notre pays et les utiliser comme adsorbant naturel biodégradable dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter les rejets colorés d'origine industrielle.

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'Homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. Elle occupe une très grande place avec une recherche continue et utilise des matériaux peu coûteux. Dans ce contexte, beaucoup de déchets agricoles possèdent des aptitudes à l'adsorption moyennant des transformations physicochimiques et/ou thermiques. Les déchets produits après transformation de matières premières sont rejetés en grande quantité et n'ont pas de valeur en général, mais peuvent être valorisés. Pour connaître le mode de valorisation d'un déchet Agroalimentaire il faut déterminer ses caractéristiques.

Notre travail a pour but d'étudier la possibilité d'élimination du polluant coloré bleu de méthylène (BM) contenu dans les rejets industriels (ex : textile), par valorisation de l'adsorption sur un biomatériau renouvelable.

Ce travail est organisé en deux grandes parties :

La première, portant sur la recherche bibliographique, des colorants, des adsorbants et des méthodes de traitement des colorants, développées respectivement dans le premier, deuxième et troisième chapitre.

La deuxième partie, traite des méthodologies de préparation-caractérisation de l'adsorbant et d'analyse de l'adsorbat avec des détails sur les essais d'adsorption suivie des résultats de mise en œuvre des tests d'adsorption du BM et leurs discussions, respectivement dans les chapitres 4 et 5.

Enfin le mémoire est clôturé, en regroupant dans la conclusion générale les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I :
GENERALITE SUR LES COLORANTS

I.1-Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré ; nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques et de la diversité de la technologie d'application.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis, et comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux, la photographie, la biologie, les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.). [1]

I.2-Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants appliqués dans pratiquement toutes les activités humaines (peinture, teinture du papier, de la peau et des vêtements) étaient d'origines naturelles et végétales. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Après la découverte de la "mauve", de nouveaux colorants ont commencé à paraître sur le marché.

Au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an. [2]

I.3-Définition d'un colorant

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. [3]

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration. L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression, enduction, peinture, ou encore coloration dans la masse.

La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat.

Les substrats dont on modifie la couleur sont des plus variés : textiles naturels et synthétiques, papier, cuirs, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires, cosmétiques, etc. [4]

I.4-Nature des principaux colorants

On distingue deux grandes familles de colorants : naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

I.4.1-Colorants naturels

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

➤ Origine végétale

L'alizarine et la purpurine sont des substances colorantes rouges, extraites des racines de *Rubia tinctorum* plus connue sous le nom de garance qui est une plante herbacée des régions chaudes et tempérées. D'autres colorants rouges sont tirés de plantes comme la betterave, certains arbres ou lichens.

➤ Origine animale

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

I.4.2-Colorants synthétiques

Aujourd'hui plus de 5000 colorants synthétiques sont disponibles ; donnant ainsi naissance à une industrie mondiale représentant plusieurs milliards de dollars. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion. Ils sont plus populaires que les colorants naturels, et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an ; car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance.

Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. À partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires ; ces derniers serviront ensuite à la fabrication du colorant final.

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et / ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux. [5]

I.5-Classification des colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380-750 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 étant le chromogène. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. [2]

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau ci-dessous.

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

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon leur domaine d'application. [6]

I.5.1-Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (**Tableau I-1**).

➤ Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes.

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents.

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

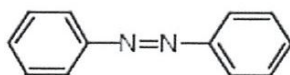


Figure I-1 : Exemple de colorant azoïque.

➤ Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés 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 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 retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

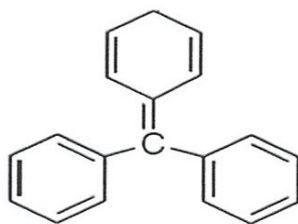


Figure I-2 : Exemple de colorant triphénylméthane.

➤ Colorants indigoïdes

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

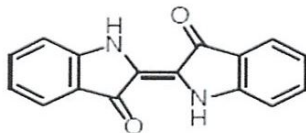


Figure I-3 : Exemple de colorant indigoïde.

➤ Colorants xanthènes

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

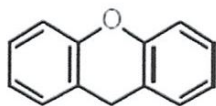


Figure I-4 : Exemple de colorant xanthène.

➤ 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 triacétate de cellulose.

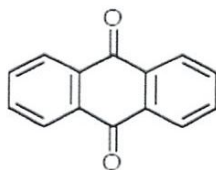


Figure I-5 : Exemple de colorant anthraquinonique.

➤ 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.).

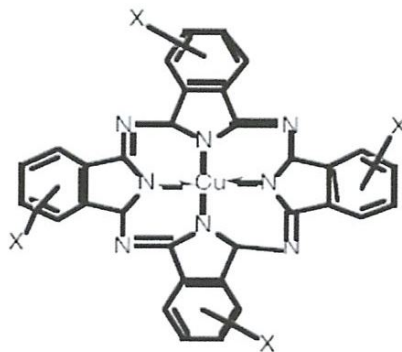


Figure I-6 : Exemple de colorant phtalocyanine.

➤ Colorants nitrés et nitrosés

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

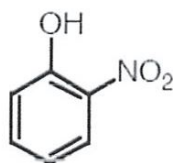


Figure I-7 : Exemple de colorant nitré.

I.5.2-Classification tinctoriale

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

➤ Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le

résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

➤ 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 le domaine de 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.

➤ Colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (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.

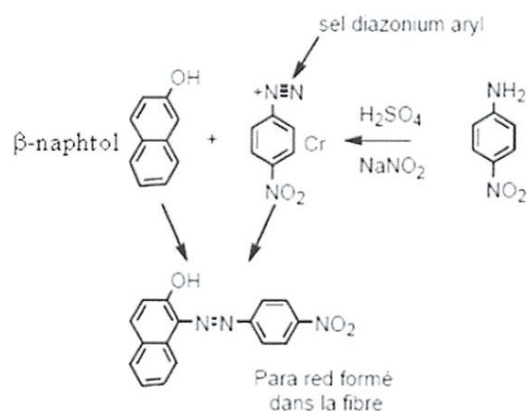


Figure I-8 : Colorant Azoïque insoluble.

➤ Colorants de cuve

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

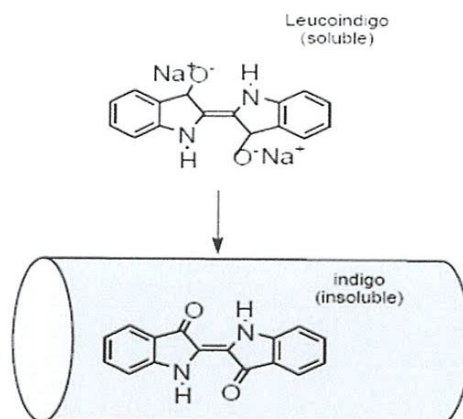


Figure I-9 : Colorant de cuve.

➤ **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, 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.

➤ **Colorants directs**

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

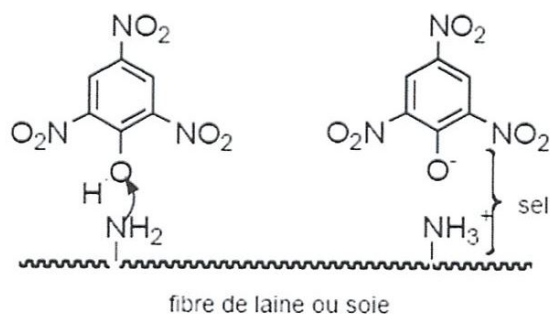


Figure I-10 : Colorant direct.

➤ 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.

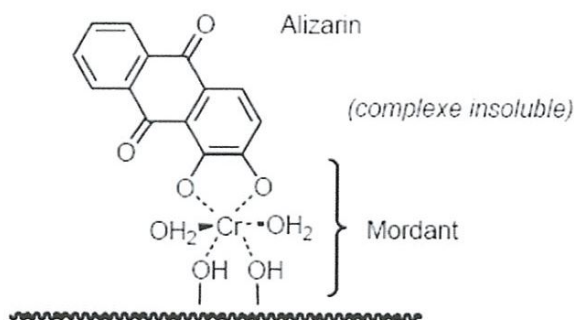


Figure I-11 : Colorant à mordant.

➤ 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. [3]

I.6-Applications des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tout genre ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques. [7]

I.7- Toxicité des colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels.

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. [6]

I.7.1-Toxicité

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques.

Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg kg^{-1} . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre, le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité.

Des travaux de recherche faisant l'objet d'étude de l'effet mutagène et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas

envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de ces colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

1.7.2-Bio-accumulation

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, alors 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 aller jusqu'à cent mille fois plus que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides **Figure I-12**).

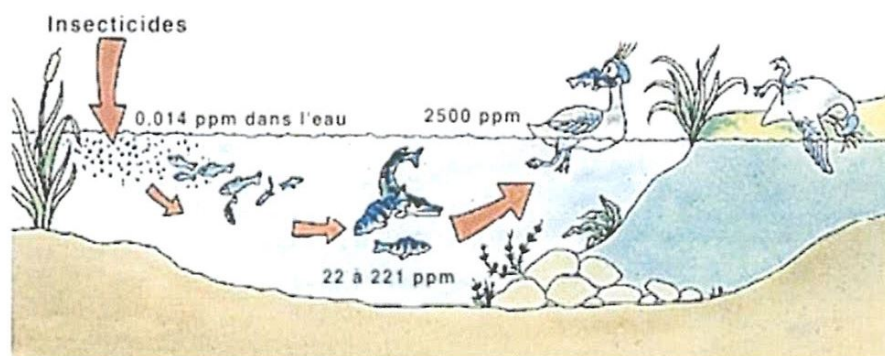


Figure I-12 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau. [8]

1.7.3-Impact sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques.

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

I.7.4-Impacts dangereux sur la santé

Les impacts dangereux sur la santé, sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Etre mutagènes ;
- Etre génotoxiques ;
- Entraîner des cancers de la thyroïde ;
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Contenir des substances cancérigènes ;
- Avoir des actions sur le système nerveux central ;
- Provoquer l'inhibition ou le déficit de certaines enzymes ;
- Augmenter la perméabilité intestinale. [9]

I.8-Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduelles devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le **tableau I-2** précise les limites réglementaires de ces rejets.

Tableau I-2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles. [10]

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
PH	-	6.5-8.5	6-9
DBO5	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0.4	0,5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

Références

- [1] H. Ben Mansour ; O. Boughzala ; D. Dridi ; D. Barillier, L. Chekir-Ghedira ; R. Mosrati. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». Sciences De L'Eau, **2011**.
<https://www.researchgate.net/publication/277826670>. Consulté le 17/02/2018.
- [2] B. MABA, mémoire de Master II. « Dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procédé fenton en utilisant la latérite ». **2014**. Institut International d'Ingénierie, http://documentation.2ie-edu.org/cdi2ie/opac_css/doc_num.php?explnum_id=1913, Consulté le 13/02/2018.
- [3] N. Lamri ; mémoire de Magister. « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ». Université mentouri de constantine, **2010**.
<http://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2015/2014/gergour%20saida.PDF>, Consulté le 24/02/2018.
- [4] F. Larbi, mémoire de Magister. « Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles ». UNIVERSITE D'ORAN ES-SENIA, **2008**.
<http://theses.univ-oran1.dz/document/TH2681.pdf>, Consulté le 13/02/2018.
- [5] S. Chetioui ; mémoire de Magister. « Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse » université de mentouri constantine, **2010**.
<http://www.3awini.info/wp-content/Files/memoires/chimie/CHE5858.pdf> Consulté le 24/05/2018.
- [6] S. Hammami ; thèse de Doctorat. « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application la dépollution des rejets industriels » Université Paris-Est et Tunis El Manar, **2008**.<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00740155/document> Consulté le 13/02/2018.
- [7] N. Bengana ; T. Boudaa ; mémoire de master. « Application de la photocatalyse combinée avec l'électroflottation pour le traitement des effluents de l'industrie textile » Université Abderrahmane mira – Bejaia, **2014**. <http://www.univ-bejaia.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/7668/Application%20de%20la%20photocatalyse%20combinee%20avec%20l%27electroflottation%20pour%20le%20traitement%20des%20effluent%20de%20l%27industrie%20textile.pdf?sequence=1&isAllowed=y>, consulté le 24/02/2018.

- [8] H. Trabelsi ; thèse de Doctorat. « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photo catalyse » Université de Monastir, **2014**. file:///C:/Users/kHaDidja/Downloads /ThseHassenTrabelsi.pdf, Consulté le 19/05/2018.
- [9] F. Z. Saidi ; mémoire de Magister. « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée » Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEN, **2013**. http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/3951/1/Memoire_de_Magister_de_Fatima_Zahra_SAIDII_2013.pdf, Consulté le 13/02/2018.
- [10] S. Bouafia ; thèse de Doctorat. « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton. Application à la dépollution des rejets industriels » l'Université Paris-Est et Saâd Dahlab BLIDA, **2010**. <https://www.researchgate.net/publication/50928791>, Consulté le 28/05/2018.

CHAPITRE II :
LES ADSORBANTS

II.1-Introduction

L'adsorption, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue de l'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent peu accessibles à grande échelle. Au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important sujet de recherche. En effet, d'énormes quantités de déchets sont généralement disponibles au niveau des exploitations agricoles et des installations agroindustrielles de nombreux pays, où notamment les résidus de l'agriculture représentent une part importante. [1]

II.2-Définition de l'adsorption

L'adsorption est une technique de séparation de molécules d'un gaz ou d'un liquide par attraction sur un solide poreux. C'est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions physiques et chimiques. La rétention des molécules a lieu essentiellement sur la surface interne de l'adsorbant. Cette technique est utilisée pour la séparation et la purification de molécules dans des domaines très variés : la pétrochimie, l'agroalimentaire, le traitement des effluents ... etc. [2]

II.3-Phénomène d'adsorption

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat, si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante. [3]

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

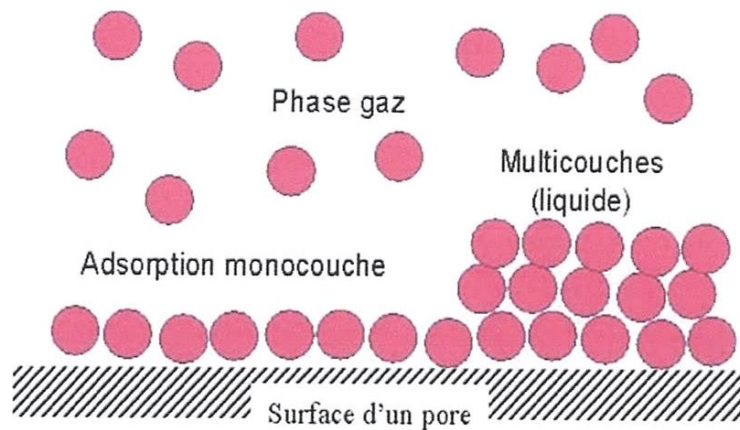


Figure II-1 : Présentation du phénomène d'adsorption.

II.4-Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes.

➤ Transfert de masse externe (diffusion externe)

Qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du cœur de la solution à la surface externe des particules.

➤ Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)

Qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

➤ Diffusion de surface Pour certains adsorbants

Il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. [4]

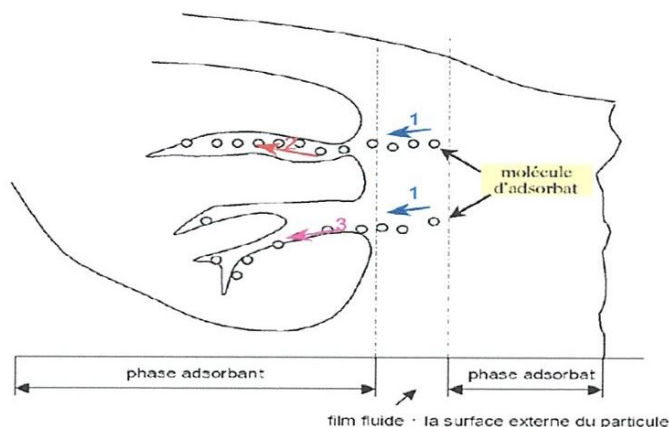


Figure II-2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :
 1-diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

II.5-Types d'adsorption

II.5.1-Adsorption Physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible.

II.5.2-Adsorption Chimique (chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. [1]

II.5.3-Comparaison entre les deux types d'adsorption

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théoriques qui peuvent justifier l'aspect expérimental sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-1 : Comparaison entre adsorption physique et chimique. [5]

Propriétés	Physi-sorption	Chimi-sorption
Liaisons	Van Der Waals	Covalentes
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal.mol ⁻¹	> 10 kcal.mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

II.6-Grands types des matériaux adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

II.6.1-Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en

présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes.

Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.



Figure II-3 : Représentation du charbon actif et sa structure macroporeuse.

II.6.2-Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V.m^{-1} , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

II.6.3-Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $Al_2O_3, 0.5H_2O$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements $Al-OH$, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

II.6.4-Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un

liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

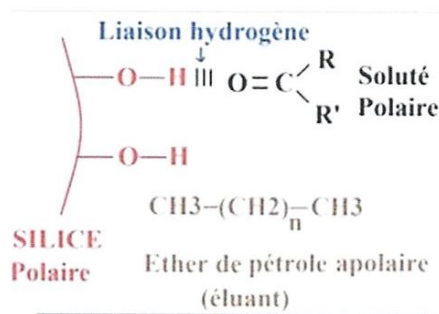


Figure II-4 : Principe d'adsorption sur les gels de silice.

II.6.5-Argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. [6]

Tableau II-2 : Les caractéristiques des principaux adsorbants. [7]

adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif (CA)	400 – 2000	1,0 - 4,0	0,4 - 0,8
Zéolithes	500 – 800	0,3 - 0,8	0,3 - 0,4
Alumines activées	200 – 400	1,0 - 6,0	0,3 - 0,6
Gels de silice	600 – 800	2,0 - 5,0	0,4 - 5,0

II.7-Critères de choix des adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant industriel doit répondre à un certain nombre des critères :

➤ **Capacité**

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

➤ **Sélectivité**

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

➤ **Régénérabilité**

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

➤ **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.

➤ **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.

➤ **Coût 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. [8]

II.8-Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption ; les plus importants sont, la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant (endothermique).

II.8.1-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.

II.8.2-Temps

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

II.8.3-pH

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des cations organiques sur des substrats minéraux, en effet il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations.

II.8.4-Concentration initiale du polluant

L'effet de la variation de la concentration initiale du polluant permet de déterminer les isothermes d'adsorption de cette molécule sur l'adsorbant.

II.8.5-Facteurs caractérisant 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. [9]

Références

- [1] F. Benamraoui ; mémoire de Magister « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture » Université de Ferhat Abbas Sétif1, **2014**.
<https://www.univsetif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2014/Benamraoui%20Faouzia.PDF>. Consulté le 23/02/2018.
- [2] Lian-Ming SUN ; F. Meunier ; N. Brodu ; M.H. Manero. « L'adsorption et l'environnement ». Culturesciences.chimie.2016.<http://culturesciences.chimie.ens.fr/ladsorption-et-lenvironnement>. Consulté le 09/04/2018.
- [3] X. Duval « Adsorption », **2018**.
<https://www.universalis.fr/encyclopedie/adsorption/>. Consulté le 27/03/2018.
- [4] M. A. Madani ; mémoire de Master « Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) » Université de Mohamed Khaider Biskra, **2014**.
<http://dspac.univbiskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/6470/1/memoire.pdf>. Consulté le 17/02/2018.
- [5] A. HAMIDI ; F BEZZINA ; Master « Etude de l'élimination des colorants de l'industrie de textile par la méthode d'adsorption en solutions aqueuses » Université de Djilali Bounaama Khemis Miliana, **2017**. <http://hdl.handle.net/123456789/1868>. Consulté le 19/02/2018.
- [6] S. Moreau « Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants ». *Adsorption et environnement*. **2003**. <http://culturesciences.chimie.ens.fr/ladsorption-et-lenvironnement> Consulté le 23/02/2018.
- [7] A. Belhaine ; thèse de doctorat « Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux » Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, **2017**.
<http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/523/Th%C3%A8se%20Ali%20Belhaine%20>

2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Consulté le 24/02/2018.

- [8] Ch. Djelloul ; thèse du doctorat « expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles » » Université de Mohamed khider – Biskra ,**2014**. <http://thesis.univ-biskra.dz/1644/1/511.pdf>. Consulté le 24/02/2018.
- [9] K. Benazouaou ; R. Saidi-Hia ; mémoire de Master « Caractérisation physico-chimique et minéralogique d'un adsorbant (matériau à base d'argile) utilisé dans la dépollution organique ou minérale », **2016**. <http://dspace.univ-km.dz/xmlui/bitstream/handle/123456789/1912/Caract%C3%A9risation%20physico-chimique%20et%20min%C3%A9ralogique%20d%E2%80%99un%20adsorbant%20%28mat%C3%A9riau%20%C3%A0%20base%20d%E2%80%99argile%29%20utili.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Consulté le 24/02/2018.

CHAPITRE III :

METHODES DE TRAITEMENTS DES

COLORANTS

III.1-Introduction

Les colorants comptent parmi les polluants importants, une fois dissous dans l'eau ; ils seront parfois difficiles à traiter car ils sont d'origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à la biodégradation. Ils peuvent donc constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, d'où la nécessité de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs méthodes de traitements : physiques (adsorption sur charbon actif, coagulation/floculation, techniques membranaires), [1] chimiques (procédés d'oxydation chimiques classiques et avancée (POA)), biologiques (aérobie ou anaérobie), pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

III.2-Méthodes physiques

III.2.1-Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. [2] Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

III.2.2-Coagulation

Les suspensions colloïdales sont pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. La stabilité de ces suspensions est liée à des charges électriques de mêmes signes qui rendent leur décantation impossible sans adjuvant.

L'ajout de réactifs chimiques (sels métalliques ou composés organiques) permet de neutraliser les charges électriques et favoriser ainsi l'agglomération des colloïdes. L'utilisation

de ces réactifs permet soit de précipiter certains composés soit de former un hydroxyde susceptible de fixer par adsorption les colloïdes présents dans le milieu et faciliter ainsi leur séparation

Dans le cas de présence de métaux, l'injection de chaux permet d'augmenter le pH du milieu et de les précipiter sous forme d'hydroxydes. Le pH doit être adapté en fonction des métaux à traiter.

Dans le cas d'effluents chargés d'huiles, on procède à une acidification du milieu pour casser les émulsions huileuses et faciliter leur agglomération à la surface du réacteur avant leur séparation.

L'électrocoagulation constitue un procédé dérivé, dont le principe est basé sur l'utilisation du courant électrique pour générer in-situ les agents coagulants (fer, aluminium) et des microbulles (oxygène, hydrogène) participant à la flottation des boues formées. Les installations sont plus compactes que pour le procédé classique et peuvent avoir des performances supérieures.

III.2.3-Floculation

La coagulation se caractérise par la formation de floes fins plus ou moins dispersés dans le milieu réactionnel (résultant de la précipitation de certains composés ou de l'adsorption des colloïdes sur les hydroxydes formés). [3] L'ajout d'un floculant organique (polymère de synthèse) permet l'agglomération des floes, augmentant ainsi leur taille et leur vitesse de séparation (décantation ou flottation).

III.2.4-Techniques membranaires

Les techniques membranaires sont des procédés de séparation physique mettant en œuvre des pellicules minces (films), semi-perméables, synthétisées à base de produits minéraux ou organiques.

Le transfert d'un élément d'une phase vers une autre est effectué sous l'impulsion d'une force motrice qui peut être : la pression, un gradient de température ou un champ électrique. On peut distinguer les techniques suivantes, en fonction de la taille des éléments à séparer, de la pression à appliquer et des substances à séparer :

➤ **Microfiltration (μF)**

Retient les particules de plus petites tailles (0,1 – 10 μm) mais aussi les micro-organismes et les pathogènes.

➤ **Ultrafiltration (UF)**

Avec un pouvoir de coupure plus fin (0,1–0,01 μm), permet de retenir les virus et les matières organiques de grandes tailles.

➤ **Microfiltration et ultrafiltration**

Fonctionnent comme des tamis dans lesquels la rétention d'un élément ne dépend que des dimensions respectives des pores de la membrane et de l'élément à séparer, la capacité de rétention de la microfiltration et de l'ultrafiltration peut être améliorée en précipitant les produits dissous et en les agglomérant en particules de tailles plus importantes ne franchissant pas la membrane (coagulation et floculation des colloïdes, etc...).

➤ **Nano-filtration**

(0,01-0,001 μm) réservée pour retenir les substances dissoutes (ions). La nano-filtration permet de piéger les éléments tri et bivalents et présente une efficacité moindre sur les monovalents.

➤ **Osmose inverse**

(< 0,001 μm) L'osmose inverse retient la plupart des substances dissoutes. Elle est souvent utilisée pour la déminéralisation, le dessalement et la production d'eau potable à partir de l'eau de mer. Ces deux procédés nécessitent par ailleurs un fonctionnement à des pressions plus élevés que la μF et l'UF.

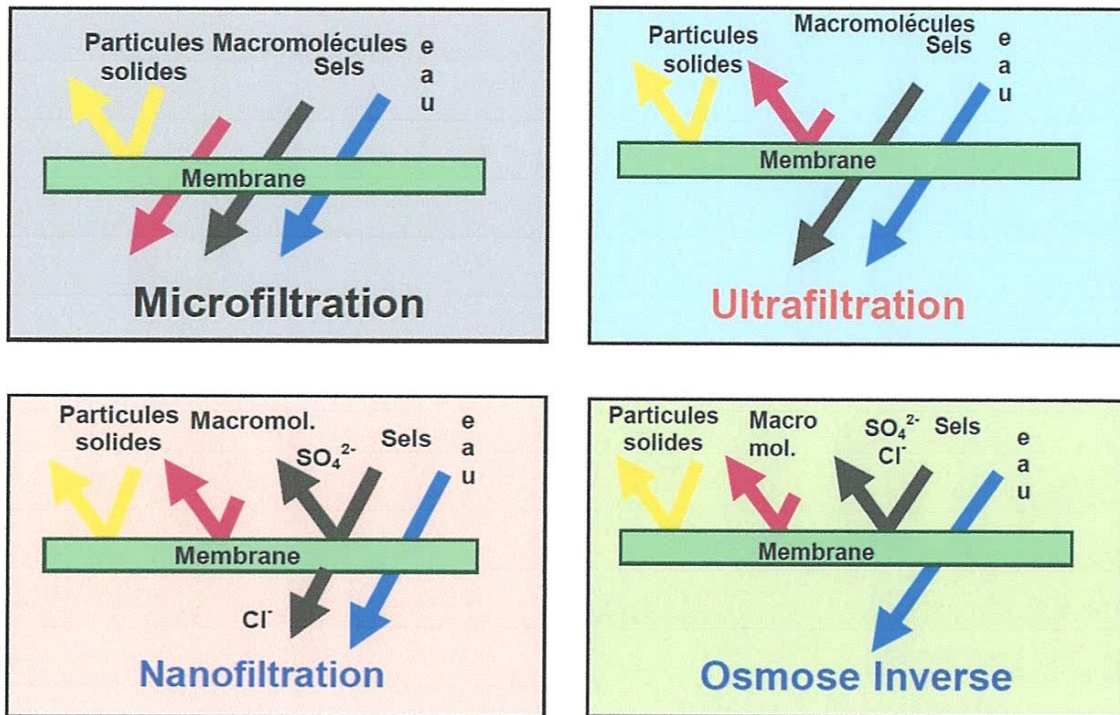


Figure III-1 : Schéma représentatif de fonctionnement des différentes techniques membranaires.

IL existe deux types de membranes :

➤ Minérales

Utilisées pour le traitement d'effluents agressifs et des applications spécifiques (contraintes de température, de pH ou de lavages violents).

➤ Organiques

Moins chères que les membranes minérales mais utilisées pour le traitement d'effluents ne présentant pas d'agressivité importante (sensibles à la température, au pH et aux agents oxydants), souvent utilisées en osmose inverse.

En milieu industriel, le choix du type de membrane est souvent réalisé à la suite d'essais en installation pilote dynamique, sur une période suffisamment longue représentative de l'activité du site.

Le dimensionnement des installations de traitement par membrane est réalisé sur la base d'un flux hydraulique. En fonction de la maille de coupure (taille des pores), le débit traversier est défini en $l/m^2 \cdot h$.

Le tableau ci-dessous permet de comparer les domaines d'application des différentes membranes (en comparaison avec un filtre à sable conventionnel).

Tableau III-1 : Comparaison des domaines d'application des différentes membranes. [3]

Paramètre	Filtration sur Sable	Microfiltration (MF)	Ultrafiltration (UF)	Nanofiltration (NF)	Osmose Inverse (OI)
Espèces retenues	-Particules -pollens	-Colloïdes -Micro-organismes -levures	-Virus -Matières organiques -Polymères	-Ions divalents -Petites molécules organiques	-la plupart des éléments (sels) dissous
Tailles des Pores (um)	>10	0,1-10	0,1-0,01	0,01-0,001	<0,001
Pressions (bar)	0,1-0,2	0,2-1	1-5	5-15	15-80
Flux (l/m ² /h)	2 .000-10.000	150-300	50-200	15-50	15-30
Application	Clarification : -réduction	Clarification : -réduction -turbidité et Colloïdes	Clarification : -réduction -turbidité -Colloïdes et macromolécules	- adoucissement -élimination de la matière Organique, des Pesticides, de la couleur	Dessalement Traitement de finition pour réduire les teneurs en métaux (zéro rejet, recyclage, etc)

Les flux et les pressions appliqués sont donnés à titre indicatif. Leur détermination avec précision, nécessite la réalisation d'essais de traitement en installation pilote dynamique sur une période suffisamment longue représentative de l'activité du site concerné.

III.2.5-Secteurs concernés le traitement physico-chimique

Le traitement par voie physico-chimique peut être appliqué dans beaucoup de secteurs d'activité engendrant des effluents huileux, turbides (présence de colloïdes ou matières en suspension) ou véhiculant des métaux (sous forme soluble ou particulaire). Ce traitement peut constituer :

- Le traitement principal (atelier de traitement de surface),
- Un prétraitement (effluent huileux ou chargés en matière en suspension),
- Ou un traitement de finition (traitement de décoloration ou réduction poussée des métaux et de la pollution colloïdale).

Parmi les secteurs concernés on peut citer :

- Industrie de traitement et revêtement de surfaces,
- Abattoirs,
- Textiles,
- Chimie,
- Raffinage,
- Blanchisserie,
- Cristallerie et industrie du verre,

Il faut toutefois signaler que les performances de ce type de traitement risquent d'être insuffisantes pour atteindre les objectifs (10 x NQE). Ils devront le plus souvent être associés à un traitement de finition spécifique aux substances dangereuses.

III.3-Méthode chimique

Les techniques d'oxydation chimique, sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées.

III.3.1-Procédés classiques d'oxydation chimique

Basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :

➤ Cl_2

Représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme ;

➤ O_2

Est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi ;

➤ H_2O_2

Est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédés, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques ;

➤ O_3

C'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. [1] Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

III.3.2-Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et en eau, au moyen du rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène

➤ Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes.

➤ Procédés d'oxydation avancée électrochimique

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques.

➤ Procédés d'oxydation avancée photochimique

La photo dégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles.

III.4-Traitement biologique

Le traitement biologique consiste à mettre en contact, sous des conditions contrôlées de pH et de température, le substrat carboné (pollution organique apporté par les effluents) et une biomasse épuratrice utilisant ce substrat dans son métabolisme.

Les caractéristiques des effluents à traiter et les niveaux de rejet exigés dans l'eau traitée, conditionnent le choix et le dimensionnement de la filière. On peut distinguer deux types de traitement :

III.4.1-Aérobies

Les processus de biodégradation du substrat carboné (DCO, DBO₅) par les microorganismes se déroulent en présence d'oxygène sous des conditions définies de pH et de température. On distingue deux types de traitement :

➤ Biologique par culture fixée

Il s'agit de mettre en contact les effluents à traiter avec une biomasse fixée sur un support minéral ou synthétique. Parmi les principales filières on peut distinguer : [2]

➤ Biologique par culture libre

Ce traitement biologique est le procédé le plus appliqué dans l'épuration des eaux usées résiduaires urbaines et industrielles. Dans le cadre de l'étude, le traitement par boues activées constitue l'un des principaux étages pré requis de la filière de traitement. En effet, compte tenu des concentrations à atteindre, sauf cas particuliers il sera nécessaire de mettre en œuvre un traitement de finition. Ce dernier doit le plus souvent être appliqué sur des effluents débarrassés des polluants majeurs (DCO, DBO₅).

Le traitement biologique par culture libre trouve son application dans différents secteurs d'activité engendrant des effluents susceptibles d'être traités par voie biologique (agroalimentaire, chimie, pétrochimie, textile, papeterie, etc). Il consiste à mettre en contact, dans un réacteur aéré, les effluents à traiter avec la biomasse épuratrice sous des conditions bien définies :

- De pH,
- D'oxydoréduction (taux d'oxygène),
- De température,
- De charge massique

III.4.2-Anaérobie

Ce traitement se base sur les procédés de fermentation anaérobie (méthanisation). Il s'agit de mettre en contact l'effluent à traiter avec une biomasse développant son métabolisme dans des conditions anaérobies (absence d'oxygène). Dans ces conditions le substrat carboné est transformé essentiellement en biogaz composé d'environ 65/75 % de méthane. La production de boues est beaucoup plus faible que les procédés aérobies.

Cette filière peut être utilisée comme premier étage de traitement d'effluents concentrés (agroalimentaires, brasserie, papeterie, etc.) avant finition sur boues activées. [3]

Référence

- [1] F. Benamraoui ; mémoire de Magister « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture » Université de Ferhat Abbas-Sétif1, 2014. <https://www.univsetif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2014/Benamraoui%20Faoa.PDF>. Consulté le 23/02/2018.
- [2] S. Hammami ; thèse du doctorat « Étude de dégradation des colorants de textile ». Université de Paris-Est et Tunis El Manar, 2008. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00470544/document>. Consulté le 12/02/2018.
- [3] Le Graie ; groupe de recherche, d'animation technique et d'information sur l'eau « Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Campus Lyon Tech la Doua, 2011. <http://www.graie.org/graie/graiedoc/reseaux/Racco/racc-biblio-etude-agenceeau-irh-traitementtoxiques.pdf>. Consulté le 23/10/2017.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV :
MATERIELS ET METHODES

IV.1-Introduction

L'objectif de cette étude est de déterminer le pouvoir adsorbant du biomatériau étudié que sont les tiges de dattes, et ce, pour éliminer un colorant cationique ; le bleu de méthylène en milieu aqueux.

Les expériences se sont déroulées au niveau du laboratoire pédagogique des matériaux. Nous y avons étudié la capacité d'adsorption du biomatériau et l'influence de certains paramètres sur l'adsorption du colorant sur nos supports solides, à savoir l'effet de masse, de pH, de température, le temps de contact adsorbant-adsorbé et la concentration initiale du BM.

IV.2-Présentation du biomatériau adsorbant étudié : Tiges de dattes

L'Algérie est un pays qui regorge de biomatériaux importants qui peuvent servir l'environnement dans le domaine d'épuration des eaux, parmi lesquels nous avons choisi les tiges de dattes, considérées comme déchet agricole abondant ; pour étudier son pouvoir d'adsorption sur le bleu de méthylène (polluant organique).

IV.3-Méthodologie de préparation et de caractérisation des tiges de dattes

Avant utilisation, les tiges de dattes ont été abondamment lavées à l'eau du robinet et à l'eau distillée, puis séchées dans l'étuve pendant 24h à température 105 C° [1]. Après l'étape de broyage des tiges à différentes granulométries, commence alors l'analyse granulométrique réalisée sur 200g de tiges broyées en pesant la masse de tamisât cumulée en fonction de la taille des grains sur une colonne de tamis aux dimensions : 1.4 ; 1 ; 0.71 ; 0.5 ; 0.4 ; 0.2 ; 0.05 mm. L'humidité des grains a été mesurée en pesant la différence de masse de 5g de matériau avant et après sa mise en étuve à 105°C pendant au moins 8h jusqu'à poids constant.

Pour le taux de cendre, il est obtenu par différence de masse de 1 g de tiges de dattes avant et après sa combustion complète à 1000°C dans un four (NABERTHERM). Le pH est mesuré avec un pH-mètre (HANNA) dans le filtrat de 5 g de tiges de dattes mis au contact avec 50ml d'eau distillée avec agitation de 16 heures. La conductivité est réalisée sur un conductimètre sur le même filtrat utilisé pour la mesure du pH.

Il est à noter que tout le travail suivant, s'est fait sur une poudre de tige de granulométrie 0,05 mm.



Photographie IV-1 : Analyse granulométrique réalisée sur 200 g de tiges broyées
avec une colonne des tamis

IV.3.1-Paramètres physiques

➤ Taux de cendre

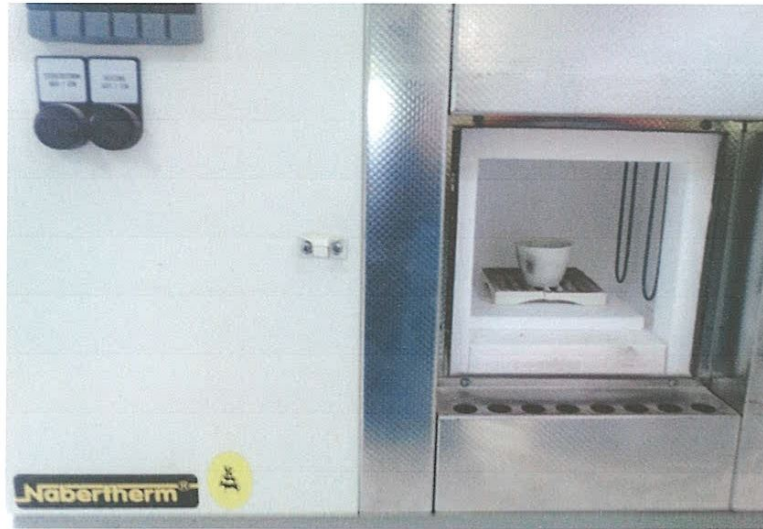
Le pourcentage de la différence de masse de 1 g de tige avant et après incinération complète dans un four (NABERTHERM) à température 1000 C° est calculé comme suit :

$$\% C = (m_0 - m_1) \cdot 100 \quad (1)$$

Où :

m_0 : masse de la tige avant incinération (g).

m_1 : masse de la tige après incinération (g).



Photographie IV-2 : Incinération complète de tige dans un four (NABERTHERM)

➤ **Taux d'humidité**

Le pourcentage de la différence de 5 g de poudre avant et après sa mise en étuve pendant 24 h à température 105 C°.

$$\% H = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Où :

m_0 : masse de la poudre de tige avant séchage(g).

m_1 : masse de la poudre de tige après séchage(g).

➤ **Densité apparente D_{app}**

Pour la détermination de la densité apparente des tiges, nous avons suivi le protocole ci-après :

- Prendre un échantillon sec de masse M_0 .
- Le placer dans un bain marie pendant 15 min pour le saturer (remplacer l'air par l'eau).
- Retirer l'échantillon, l'essuyer avec un chiffon humide et le peser.
- Fixer l'échantillon sur la balance hydrostatique et le peser sous l'eau.

La densité apparente est calculée par l'expression :

$$D_{app} = \frac{m_0}{(m_h - m)} \cdot \rho \quad (3)$$

Où :

D_{app} : densité apparente en (g/cm³).

m_0 : masse de l'échantillon sec (g).

m_h : masse de l'échantillon humide (g).

m : masse de l'échantillon immergé dans l'eau (g).

ρ : masse volumique de l'eau 1 g/cm³.

IV.3.2- Paramètres chimiques

➤ Coefficient d'uniformité CU et de perméabilité K

Ces deux coefficients sont déterminés par examen de la courbe de distribution granulaire de l'analyse granulométrique.

➤ pH

Dans un 50 ml d'eau distillée, 5 g de tiges sont mises en agitation pendant 16 h. Après filtration de la solution, le pH est mesuré par un pH-mètre (HANNA).



Photographie IV-3 : Le PH-mètre (HANNA)

➤ Conductivité λ (ms)

Dans la même solution, on mesure la conductivité sur un conductimètre.

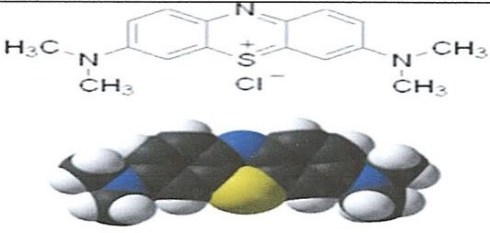
IV.4-Méthodologie d'analyse du colorant étudié : Bleu de Méthylène

IV.4.1-Présentation du colorant

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. C'est un solide cristallisé, inodore, soluble dans l'eau. Sa couleur dépend de son état rédox : il est incolore à l'état réduit, mais est bleu à l'état oxydé. Le reste de ses propriétés physico-chimiques sont représentées dans le **tableau IV-1**.

Les colorants synthétiques présents dans les effluents industriels comme le bleu de méthylène sont faiblement biodégradables ; ils sont donc présents dans les eaux rejetées. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques.

Tableau IV-1 : Propriétés physico-chimiques du BM.

Nom	Propriété
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$ [Isomères]
Masse molaire	319,86 g/mol
Solubilité	40 g/L à 20 C°
T° de fusion	Se décompose par chauffage au-delà de 190 C°
λ_{max}	665 nm
Structure	 <p>Structure du bleu de méthylène</p>

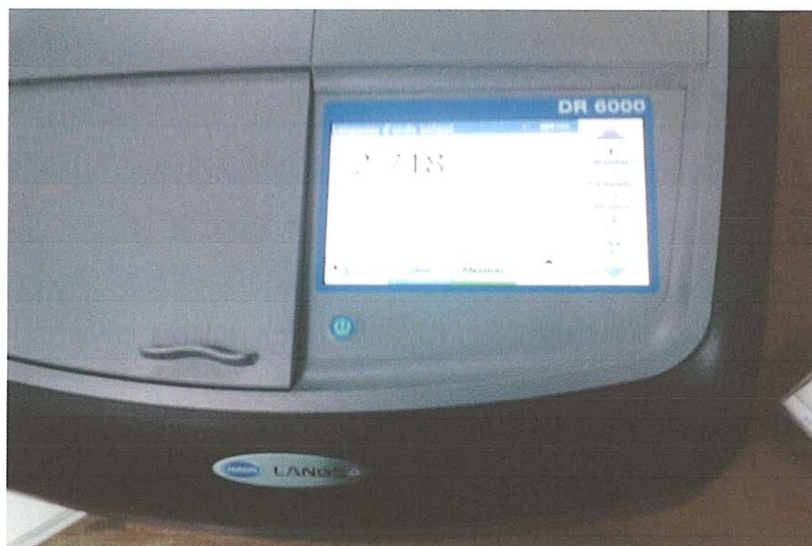
IV.4.2-Préparation des solutions

Les solutions mères de BM ont été préparées à partir du solide à l'état de poudre ; dissoute dans de l'eau distillée, pour obtenir les concentrations désirées et nécessaires pour les essais d'adsorption.

Les solutions filles obtenues par dilutions successives de la solution mère 150 ppm jusqu'aux concentrations allant de 1 à 12 ppm, serviront à l'analyse pour tracer la courbe d'étalonnage qui aide au calcul des concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption du BM sur les tiges de dattes.

IV.4.3-Analyse du BM par spectrophotométrie dans le visible

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction des paramètres étudiés. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (LANGE DR 6000). La longueur d'onde du maximum d'absorption du BM est 665 nm.



Photographie IV-4 : Spectrophotomètre UV/visible type (LANGE DR 6000)

IV.5-Essais d'adsorption du colorant BM sur les Tiges de dattes

Après la préparation de notre biomatériau par lavage, séchage, broyage et tamisage. On obtient une poudre de la taille moléculaire identique de 0,05 mm de diamètre, dans le but d'augmenter leur capacité d'adsorption.

Pour faire les essais d'adsorption, d'une manière succincte, la mesure de la capacité d'adsorption a nécessité l'introduction des masses égales de la poudre dans une série de béchers de capacité 50 ml avec le BM de concentration 150 ppm sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Après 1 h on filtre les solutions pour mesurer enfin les concentrations résiduelles du BM par spectrophotométrie dans le visible à 665 nm.

Le maintien des solutions à pH constant acide ou basique dans l'étude de l'influence du pH, a été réalisé en ajoutant selon le cas du HCl ou du NaOH à 1M[1]. Aussi le maintien de la température des solutions à Température constante a nécessité l'utilisation d'un bain-marie muni d'un thermocouple pour fixer la température à la valeur désirée. Pour optimiser la capacité d'adsorption des tiges de datte, on a étudié l'influence des certains paramètres : la masse de poudre introduite (0,1 à 1 g), le temps de contact, la concentration (10 à 150 ppm), le pH (2 à 10) et l'influence de température (10 à 50 °C). La capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e), et Réduction (R en % ou l'efficacité d'élimination) du bleu de méthylène adsorbée sur l'adsorbant (tige de datte) sont calculées respectivement selon les équations 4 et 5:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (5)$$

Où :

Q_e :	Capacité d'adsorption a l'équilibre	mg/g
V :	Volume de la solution	mL
C_0 :	Concentration initiale en BM	mg/L
C_e :	Concentration à l'équilibre du BM en solution	mg/L
m :	Masse de l'adsorbant (BM)	g
R	Réduction (Efficacité d'élimination)	%

Référence

- [1] N. Nait Merzoug ; mémoire de Magister «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques » Université de Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2014. [Site](#). Consulté le 15/03/2018.
-

CHAPITRE V :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1-Caractérisation des tiges de dattes

Pour mieux comprendre la relation entre les propriétés physico-chimiques de notre biomatériau et ses performances d'adsorption, nous avons mesuré quelques-unes des caractéristiques les plus importantes sur une poudre de granulométrie $0,2 < d_{TD} < 0,1$ mm. L'aspect global de la matière première et les grains disposés à l'adsorption sont présentés sur la photographie ci-dessous.



Photographie V-1 : Aspect de la tige de dattes et des tailles de grains obtenus par broyage et tamisage.

Les résultats obtenus résumés dans le **tableau V-1**, montrent que les tiges de dattes, présentent un pH plutôt acide, un taux d'humidité convenable, un taux de cendre caractéristique d'un matériau contenant des sels minéraux.

Tableau V-1 : Caractérisation des tiges de dattes.

Paramètres	Valeurs
Humidité à 105°C (%)	4,77
pH	6
Densité apparente des tiges (g/cm ³)	0,5686
Coefficient d'uniformité (CU)	4
Coefficient de perméabilité (K)	100
Conductivité (mS)	9,3
Taux de cendre (%)	1,3

La densité apparente des tiges $0,5686 \text{ g/cm}^3$ n'est pas tout à fait faible par rapport à d'autres résultats relevés dans la littérature, qui malgré cela témoigne de leur légèreté par rapport à l'eau, car elles entrent dans la gamme des produits ligno-cellulosiques riches en fibres, et de ce fait, limite son pouvoir d'imprégnation aqueux, ce qui pourrait limiter son utilisation en mode dynamique sauf tassement.

La porosité fermée 0,95 % indique que le bio-adsorbant contient plusieurs sites activés, et que pour ce matériau ligno-cellulosique, l'aspect et la distribution fibreuse n'est pas toujours ordonnée et identique en groupements de surface.

La distribution granulométrique réalisée sur le cumul de masse des grains en fonction de leurs tailles, montre d'après les valeurs des coefficients d'uniformité U et de perméabilité K obtenus à l'aide des équations issues de la courbe (**figure V-1**) ; que le support étudié est de granulométrie variée car $CU > 2$ est perméable puisqu'il n'appartient pas à l'intervalle de HAZEN $0,5 < K < 0,1$. Ce qui donne au support l'aptitude à l'adsorption de polluants.

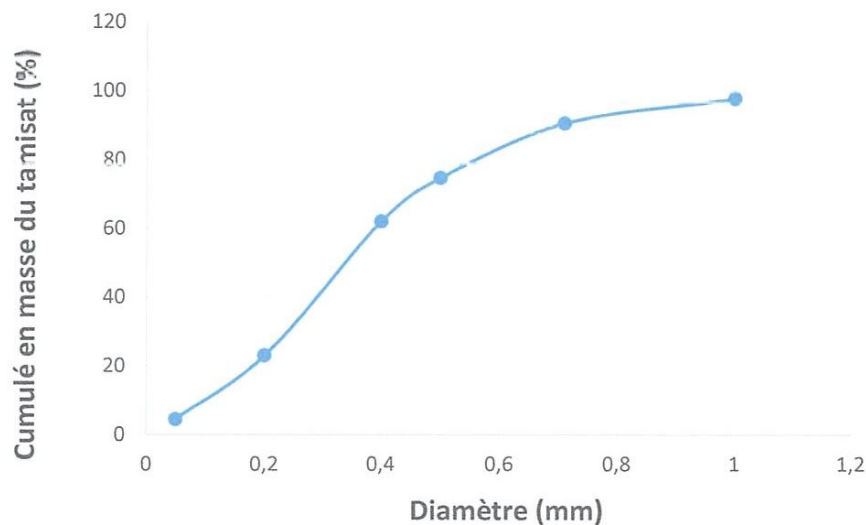


Figure V-1 : Courbe de la distribution granulométrique des tiges de dattes.

- **Coefficient d'uniformité** : $CU = TE_{60\%} / TE_{10\%}$ (TE Taille effective en mm).
- **Coefficient de perméabilité de HAZEN** : $K = 10^4 \cdot d_{10}^2$ (diamètre effectif à 10% en mm).

V.2-Résultats d'analyse du colorant étudié

Comme mentionné dans la méthodologie, l'analyse de colorant étudié BM a été réalisé par spectrophotométrie dans le visible. Le **tableau V-2** indique la longueur d'onde maximum (λ_{\max}) pour ce colorant.

Tableau V-2 : Valeur de λ_{\max} de l'adsorbat.

Adsorbat	Bleu de Méthylène
λ_{\max} (nm)	665

La courbe d'étalonnage (**figure V-2**), établie à partir de solutions diluées du BM sur la base de la longueur d'onde indiquée, montre une bonne linéarité et la possibilité d'analyser ce colorant par cette méthode.

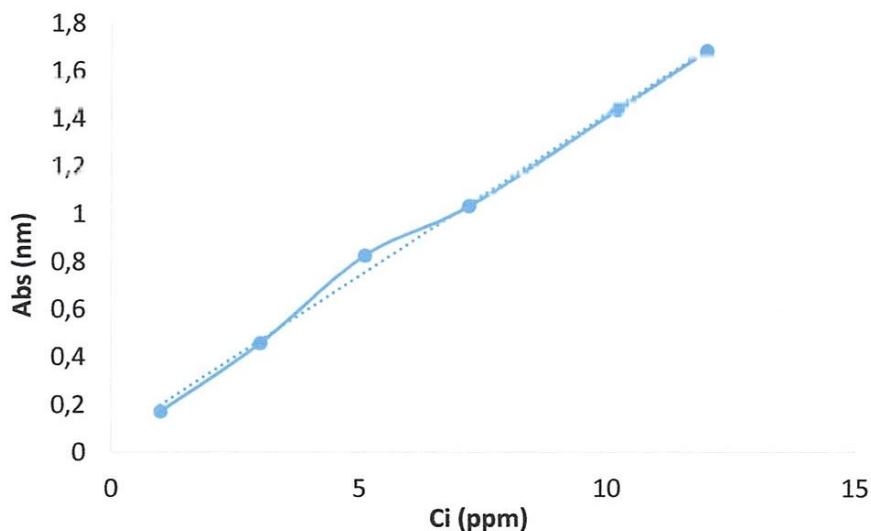


Figure V-2 : Courbe d'étalonnage du BM à 665 nm.

Equation de la courbe : $Y = 0,1357 X + 0,0625$, avec un coefficient de régression $r^2 = 0,998$.

V.3-Résultats des essais d'adsorption

Dans le présent chapitre, nous nous sommes proposé d'examiner le pouvoir d'adsorption. L'adsorbant a été utilisé à l'état brut, sur le BM comme colorant. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés à température ambiante : masse d'adsorbant, concentration et temps de contact, pH, influence de température.

Remarque : Le biomatériau étudié ne présente aucun danger vis-à-vis de la santé humaine.

V.3.1-Effet de la masse d'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape sur les tiges de dattes. On fait varier la masse des tiges de 0,1 à 1g, la concentration du colorant est restée constante dans tous les échantillons 150 ppm (mg/l). **La Figure V-3**, nous donne le pourcentage de la réduction (%) du BM adsorbé en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination du colorant augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique, donc le nombre des sites disponibles d'adsorption et par conséquent l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. La courbe montre que le pourcentage maximum d'élimination du colorant (BM) est pratiquement de 93,84 % et la masse optimale de tiges est de 0,5g.

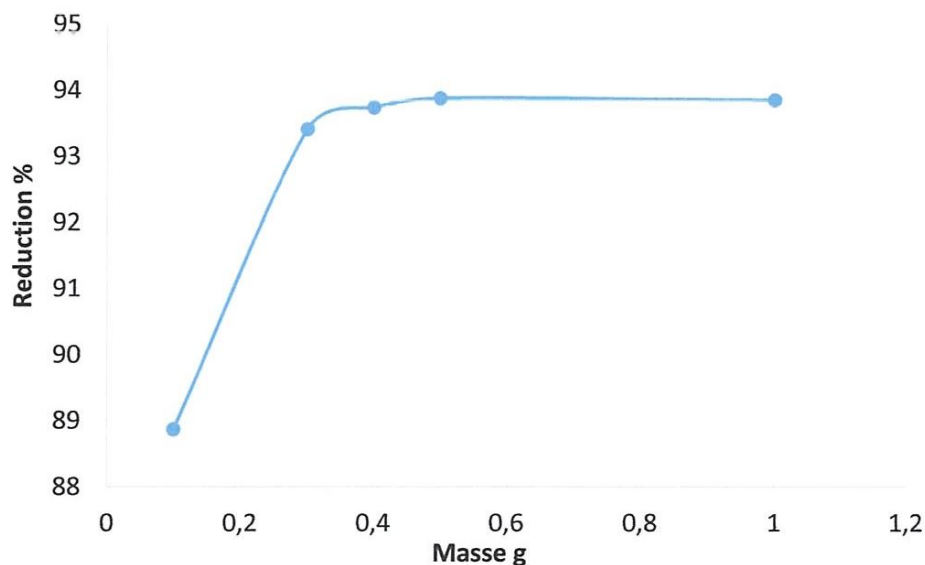


Figure V-3 : Influence de la masse sur l'adsorption du BM.

- **Conditions opératoires :**

Granulométrie : $0,2 < d_{TD} < 0,1$ mm ; $C_{0\text{ BM}} = 150$ ppm ; pH libre $_{\text{BM}} = 4,00$; temps de contact = 60 min.

V.3.2-Effet du temps de contact et de la concentration initiale du BM

L'adsorption du BM sur les tiges de dattes est conduite à différents temps de contact (5 à 60 min) et différentes concentrations initiales en colorants (10 à 150 ppm), avec une masse de tige 0,5 g.

Les courbes des résultats présentés dans la **figure V-4**, montrent que la réduction du BM par adsorption sur les tiges, augmente avec l'augmentation du temps de contact. Cette adsorption est rapide et se réalise dans les 15 à 20 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est constante à sa valeur maximale. De ce fait, le temps de contact ou temps d'équilibre adéquat se trouve au-delà de 20min ; il est lié à la concentration initiale du colorant, augmente avec l'augmentation de la concentration et inversement. Etant donné que la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules de colorant vers la surface active du biomatériau adsorbant est affectée par la concentration initiale de ce colorant. L'augmentation de la concentration du colorant, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attractions du gradient de concentration.

Tous les autres essais d'adsorption ont été réalisés à concentration initiale de 150ppm, et pour s'assurer du bon choix du temps de contact on a opté pour 60 min d'agitation, d'où une exécution rapide des essais d'adsorption.

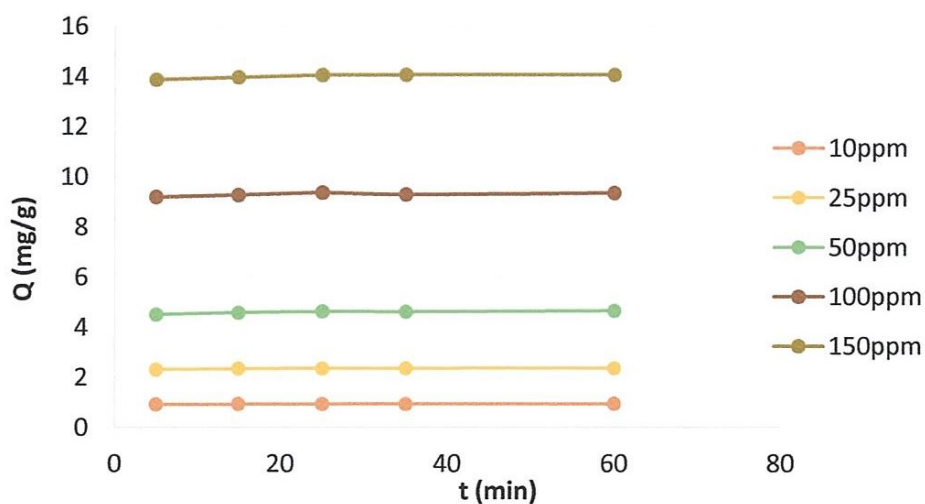


Figure V-4 : Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du BM sur les tiges de dattes.

- **Conditions opératoires :**

Granulométrie : $0,2 < d_{TD} < 0,1$ mm ; pH libre $_{BM} = 4,00$; Masse de tige = 0,5 g.

V.3.3-Effet du pH sur l'adsorption du BM

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer :

- La charge de la surface de l'adsorbant ;
- Le degré d'ionisation de l'adsorbat ;
- Le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du BM par les tiges de dattes, nous avons utilisé 50ml de colorant de concentration 150 mg/l, des masses de poudre, identiques de l'ordre de 0,5 g pour des pH différents (2 à 10), à température ambiante. Les résultats sont représentés sur **la figure V-5**.

A partir de la courbe on observe une augmentation de la quantité adsorbée du BM lorsque le pH de la solution augmente jusqu'à pH = 4. Dans le milieu acide, la réduction maximum du colorant est aux alentours de 94 %. L'évolution de la quantité adsorbée dans le domaine d'étude (pH = 2 – 4) s'explique par le fait que, la capacité d'adsorption obtenue, approximativement de 80% à pH < 4 au lieu de 94% à partir de ce pH en raison de la charge de surface des tiges de dattes qui devient positive en présence d'excédent d'ions H^+ en solution qui rentrent en compétition avec le BM qui est un colorant cationique. L'adsorption du BM est ainsi affectée. La courbe se stabilise à partir de la valeur du pH libre = 4 du BM.

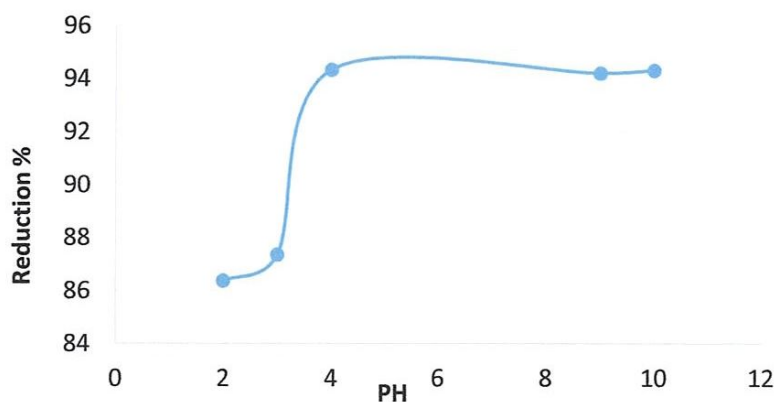


Figure V-5 : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur les tiges de dattes.

- **Conditions opératoires :**

Granulométrie : $0,2 < d_{TD} < 0,1$ mm ; $C_{0BM} = 150$ ppm ; Masse de tiges = 0,5 g ; pH libre $_{BM} = 4.00$; temps de contact = 60 min.

V.3.4-Effet de la température sur l'adsorption du BM

Nous avons étudié l'évolution du pourcentage de réduction du BM à différentes températures (10 – 50 C°). L'influence de la température sur la sorption du colorant par le biomatériau est présentée sur la **Figure V-6**.

La courbe montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'élévation de la température avec deux étapes rapide (10 – 30 C°) et lente (30 – 50 C°). Ceci est vraisemblablement dû à l'amélioration du processus de la diffusion avec l'élévation de la température, qui explique l'effet endothermique de l'adsorption. Avec l'augmentation de la température, résulte l'élévation de la mobilité de colorant en solution et la diminution des forces d'attraction ou de diffusion du colorant sur la surface active des tiges de dattes. La capacité d'adsorption du BM, sera ralentie en conséquence. Donc l'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption.

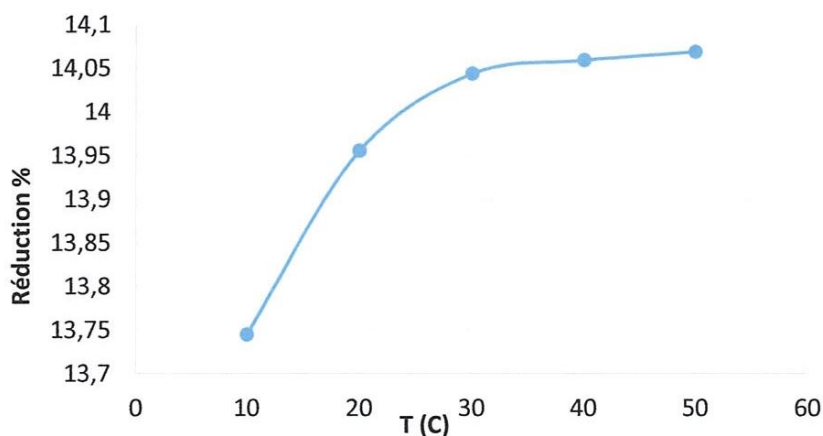


Figure V-6 : Influence de la température sur l'adsorption du BM sur les tiges de dattes.

- **Conditions opératoires :**

Granulométrie : $0,2 < d_{TD} < 0,1$ mm ; $C_{0BM} = 150$ ppm ; Mass de tiges = 0,5g ; pH libre $_{BM} = 4.00$; temps de contact = 60 min.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimique.

Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour éliminer les composés organiques et ions métalliques de l'eau.

Le choix du matériau adsorbant dans ce type de traitement est primordial ; c'est le bon choix qui conditionne l'efficacité et la rentabilité du procédé. Cette étude a montré que les tiges de dattes, déchets naturels pourraient être valorisées potentiellement pour l'élimination de colorants dans les eaux naturelles et industrielles par exemple. Ces résidus naturels, rentrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bons marché, qui peuvent concurrencer les matériaux classiques : charbon, silicagel etc. La caractérisation de ce matériau a bien montré la possibilité de sa valorisation, et riche en sites actifs. D'autre part l'éventualité d'absence de métaux lourds adsorbés initialement en surface, renforce l'idée de son emploi en traitement des eaux notamment.

Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption pour le colorant BM, ont été réalisés en tenant compte de l'influence de quelques paramètres opératoires. Les résultats des essais d'adsorption, ont montré que dans des conditions appropriées le taux de réduction est supérieur à 95% pour le colorant pris à la concentration initiale 150ppm. La masse en tiges de dattes étant de 0,5g, la température ambiante, et le temps de contact de 1h. L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est endothermique. Pour ce qui est de l'effet du pH, une capacité d'adsorption ultime a été observée au-delà du pH = 3.

Les différents résultats obtenus sont prometteurs et encourageants pour envisager une étude plus complète dans l'objectif d'envisager de généraliser son utilisation comme agent de sorption économique pour les effluents industriels.