

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

17540.072

Mémoire de
Master 2



Spécialité : Chimie physique et analytique

Présenté par :

Mr Aissani Saïd

**ELIMINATION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE À PARTIR
DE SOLUTIONS AQUEUSES PAR ADSORPTION SUR
UNE BIOMASSE: LES AKÈNES DE TYPHA
LATIFOLIA**

Sous la Direction de:

Mme H. Amira-Guebailia

Et

Mme M. Benazzouz-Amourache



Promotion 2013

Dédicaces

*A ma précieuse Mère, mon adorable Père,
mes deux Sœurs et mon tout petit Frère -Anes
Raïd-...*

*A toutes ma Famille et tous mes chers
Amis...*

*Tous L'ancre et la plume, de ce monde ne
décrit pas ce que je veux dire, penser et sentir, a
propos de ces moments agréables et difficiles
partagés avec mes proches au cours de la
réalisation de cet humble travail ...*

Remerciement

Ni Les Phrases, ni Les mots décrit La joie et la satisfaction d'avoir vécu cette merveilleuse et exceptionnelle expérience de travailler ensemble sans échec, défaite, ou résignation avec mes deux directrices optimistes, jamais défaitistes, honnêtes, souriantes, sérieuses, dynamiques, jamais à court d'idées, Dr. H. Amira-Guebailia Et Mme M. Benazouz-Amourache que je les remercie a chaque jour, minute, seconde pour leurs diligences et leurs qualité de travail au cours de mon parcours éducatif, et sans leurs collaboration ce travail n'aurait jamais pu voir le jour...

Je remercie chaque personne qui m'a collaboré, m'a soutenue de réaliser ce travail fructueux ...

Tous Mes remerciements aux honnêtes personnes de la chaire de Chimie

Saïd Aissani

SOMMAIRE

Premiere Partie

Introduction.....	1
Chapitre I : Généralités des colorants.....	3
I.1 Définition du colorant.....	4
I.1.1 Définition chimiq.....	4
I.2 Mécanisme de fixation.....	5
I.3 Classification du colorants.....	5
I.3.1 Classification chimique.....	5
I.3.1.1 colorant azoïque.....	5
I.3.1.2 Les colorants anthraquinoniques.....	6
I.3.1.3 Les colorants indigoïdes	6
I.3.1.4 Les colorants xanthène.....	6
I.3.1.5 Les phtalocyanines.....	7
I.3.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés.....	7
I.3.1.7 Les colorants triphénylméthanes.....	7
I.3.1.8 Les colorants polyméthiniques.....	8
I.3.2 Classification tinctoriale.....	8
I.3.2.1 Colorants réactifs	8
I.3.2.2 Colorants directs.....	8
I.3.2.3 Colorants dispersés.....	9
I.3.2.4 Les colorants acides ou anioniques.....	9
I.3.2.5 Les colorants basiques ou cationiques.....	9
I.3.2.6 Les colorants à mordants.....	10
I.3.2.7 Colorant de cuve.....	10
I.4 LES COLORANTS ET LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX.....	11
I.4.1 Bioaccumulation.....	11
I.4.2 Toxicités des colorants.....	11
II :Méthodes d'éliminations des colorants.....	13
II.1 Fixation des colorants.....	14
II.2methodes d'éliminations du colorants.....	14
II.2.1 méthodes chimique.....	14
II.2.1.1oxydation classique.....	14
II.2.1.2oxydation avancée.....	15
II.2.2methodes biologiques.....	15
II.2.3methodes physique.....	15
II.2.3.1 filtration membranaire.....	15
II.2.3.2 coagulation/floculation.....	15
II.2.3.3 co-précipitation.....	16
II.2.3.3.1 definition.....	16
II.2.3.3.2 classification des phénomènes de co-précipitation.....	16
II.3 l'adsorption.....	17

II.3.1	défnition.....	17
II.3.2	classification des phénomènes d'adsorption.....	17
II.3.2.1	adsorption chimique.....	17
II.3.2.2	adsorption physique.....	18
II.3.3	description du mécanisme d'adsorption.....	18
II.3.4	Adsorption sur une biomasse.....	19
II.3.5	Isothermes d'adsorption.....	19
II.3.6	classification des isothermes d'adsorption.....	19
II.3.7	classes d'isothermes.....	20
II.3.7.1	classe L.....	20
II.3.7.2	classe S.....	21
II.3.7.3	classe H.....	21
II.3.7.4	classe C.....	21
II.3.8	modèles principaux d'adsorption.....	21
II.3.8.1	modèle Langmuir.....	21
II.3.8.2	modèle Freundlich.....	22
II.3.8.3	modèle Langmuir-Freundlich.....	23
II.3.8.4	Isothermes linéaire de Nerst.....	23
II.3.9	les facteurs influençant l'adsorption.....	24
II.4	Élimination du B.M par une bio masse.....	24
II.4.1	Caractéristique du colorant étudié.....	24
II.4.1.1	Structure chimique et adsorption.....	24
II.4.1.2	Paramètres physico-chimiques.....	25
II.4.1.3	Toxicité du colorant étudié.....	25
II.4.2	La Biomasse.....	26
II.4.3	Adsorption sur la biomasse.....	26
III	Spectrophotométrie vis-uv.....	27
III.1	Spectrophotométrie.....	28
III.1.1	défnition.....	28
III.1.2	Domaine d'utilisation.....	29
III.1.3	Spectrophotometre.....	29
III.1.4	Limites	29
III.1.5	Applications.....	30
III.2	Spectre du bleu de méthylène.....	30
III.3	Methode spectrophotométrie pour bleu de methylène.....	31

Deuxième Partie

IV Matériels et Méthodes.....	32
IV.1 Réactifs.....	33
IV.2 Préparation des solutions.....	33
IV.3 Méthodes spectroscopiques.....	33
IV.4 Etude paramétrique de l'adsorption.....	34
IV.5 Adsorbant utilisé.....	34
IV.6 Adsorbant utilisé et caractérisation.....	36
IV.6.1 Propriété physico-chimique.....	36
IV.6.2 Propriétés spectrales.....	37
IV.6.2.1 Spectre d'adsorption UV-vis.....	37
IV.6.2.2 Conclusion.....	37
V Résultats et Discussions.....	38
V.1 Etude Paramétrique de l'adsorption.....	39
V.1.1 Effet de temps de contact.....	39
V.1.2 Influence de la concentration de B.M.....	39
V.1.3 Influence de la masse de la typha latifolia ajoutée.....	40
V.1.4 Effet du PH.....	41
V.2 Conclusion.....	41
V.3 Etude des isothermes d'adsorption.....	41
Conclusion Générale et perspectives.....	44

Liste des Figures

Fig I.1 Support combinant le chromogène avec le groupe réactif du colorant	5
Fig.I.2. L'azobenzène.....	5
Fig.I.3. L'antraquinone.....	6
Fig.I.4. Indigo.....	6
Fig.I.5. Xanthène.....	6
Fig.I.6. phtalocyanine de cuivre.....	7
Fig.I.7. Nitrophénol.....	7
Fig.I.8. triphénylméthane.....	7
Fig.I.9. le jaune 11.....	8
Fig.I.10. les groupes réactifs des colorants réactifs.....	8
Fig.I.11. Orange directe 61.....	9
Fig.I.12. jaune dispersé 1.....	9
Fig.I.13. Acide Orange 7.....	9
Fig.I.14. Bleu de méthylène.....	10
Fig.I.15. Comportement du colorant a mordant en présence du textile.....	10
Fig.I.16. acide bleu 74 (indigo carmine).....	11
Fig.I.17. Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau	11
Fig. II-1 : les différents types de co-précipitation.....	16
Fig.II.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	19
Fig.II.3. classification des isothermes d'adsorption	20
Fig.II.4. Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique b) Volume rectangulaire.....	25
Fig. II.5. Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif	26
Fig.III.1. Spectrophotomètre.....	29
Fig. III.2 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène Étudié (littérature).....	31
Fig.IV.1 : massette a larges feuilles (typha latifolia).....	35
Fig.IV.2 : Spectre d'absorption UV-Visible du BM 2.10^{-5} mol.L ⁻¹ en solution aqueuse,.....	37
Fig.V.1. Variation de la densité optique du BM 150mg/L en solution aqueuse en fonction du temps de contact.....	39
Fig.V.2. Variation de la densité optique pour différentes concentration du BM.....	40

Fig.V.3. Variation de la densité optique en fonction de la biomasse ajoutée.....40
Fig.V.4. Modèle linéaire de LANGMUIR pour le BM+.....42
Fig.V.5. Modèle linéaire de FREUNDLICH pour le BM.....42

Liste de tableaux

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, Classés par intensité croissante [2].

Tableau II.1 : degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile [8].

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Tableau IV.1. Propriétés physicochimiques du NET.

Tableau V.1. Paramètres Q_0 , a , n et k_f d'adsorption du Bleu de méthylène La plante étudié.

INTRODUCTION

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau qui affecte nos sources d'eau, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

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

Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage.

Le contrôle de la pollution de l'eau se présente comme l'un des domaines majeurs de l'activité scientifique. Les actions engagées se font par une gestion globale des effluents en privilégiant les actions de réduction de la pollution, notamment par la mise en place de techniques telles que la décoloration. Bien que les composés organiques colorés ne constituent qu'une fraction mineure de la charge organique des eaux usées, leur couleur les rend esthétiquement inacceptables.

Le but de ce travail est l'étude de la dépollution de l'eau par adsorption sur une biomasse; la massette, *Typha latifolia*. Le polluant sera un colorant, le bleu de méthylène. Le suivi de la dépollution sera effectué à l'aide de la spectrophotométrie UV-VIS.

Ce mémoire est divisé en deux parties : nous présentons dans la première partie une synthèse bibliographique, comportant 3 chapitres, le premier concerne des généralités sur les colorants, le deuxième est consacré aux méthodes d'élimination des colorants, alors que le troisième chapitre porte sur la méthode spectroscopique utilisée; la spectroscopie vis et uv-vis.

La deuxième partie est expérimentale et comprend 2 chapitres, le quatrième est consacré aux matériels et méthodes utilisés, alors que dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats et discussions. Une conclusion générale termine ce mémoire.

Première Partie

Chapitre I

Généralités sur les colorants

I.1 DEFINITION DU COLORANT :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

I.1.1 Définition Chimique

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques ayant des liaisons π conjuguées), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, ...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées.

Brièvement, Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir Tableau I.1; groupes chromophores classés par intensité décroissante).

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, Classés par intensité croissante

[2].

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
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)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2 MECANISME DE FIXATION DES COLORANTS

On peut schématiser la structure colorant-fibre; une fois le colorant est fixé sur la fibre; comme suit :

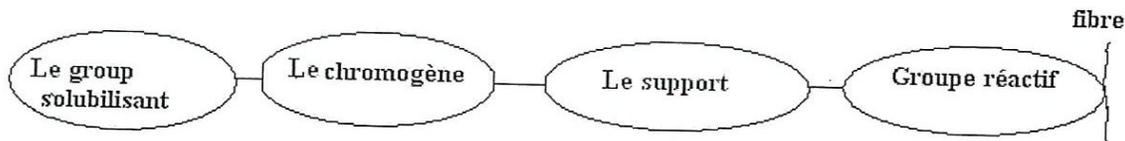


Fig.I.1. *Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [3].*

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées.

I.3 CLASSIFICATION DES COLORANTS

On distingue deux classifications selon la composition chimique (class. Chimique) et pour le teinturier selon le domaine d'utilisation (classification tinctoriale).

I.3.1 Classification chimique des colorants :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [3] (voir tableau précédent).

I.3.1.1 Les colorants azoïques :

Sont caractérisés par le groupe fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

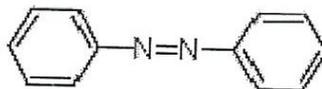


Fig.I.2. *L'azobenzène*

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

I.3.1.2 Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont 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 amines.

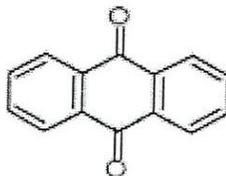


Fig.I.3. *L'anthraquinone*

I.3.1.3 Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent, Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

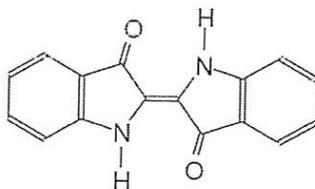


Fig.I.4. Indigo [-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one]

I.3.1.4 Les colorants xanthènes :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

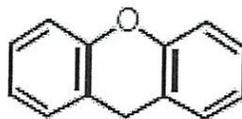


Fig.I.5. *Xanthène*

I.3.1.5 Les phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Ces colorants sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)

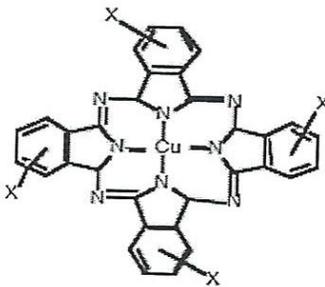


Fig.I.6. *phtalocyanine de cuivre*

I.3.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés :

Ils sont utilisés du fait de leur prix (très modéré) lié à la simplicité de leur structure, caractérisée par la présence d'un groupe Nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement Electro-donneur.

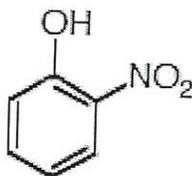


Fig.I.7.

I.3.1.7 Les colorants triphénylméthanes :

Sont des dérivés du méthane, pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.

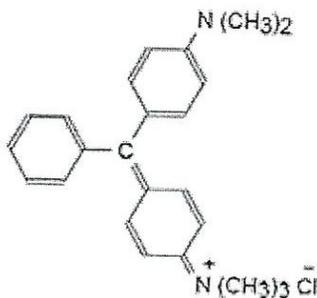


Fig.I.8. *triphénylméthane.*

1.3.1.8 Les colorants polyméthiniques :

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (-CH=) ou (-CR=) est le jaune 11 dont la formule est la suivante :

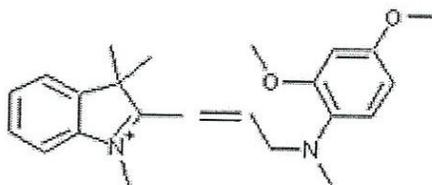


Fig.I.9. le jaune 11

I.3.2 Classification tinctoriale

1.3.2.1 Colorants réactifs :

Leur utilisation est dans le domaine de l'habillement, ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique covalente, solide avec les fonctions hydroxyles (cellulose) et les NH (polyamides), ces colorants ont les structures suivantes :

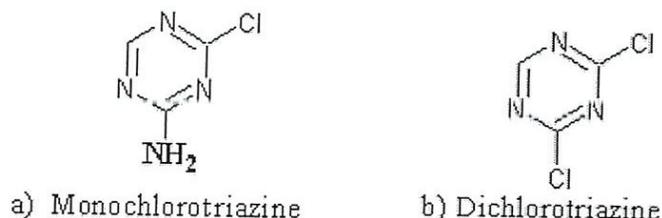


Fig.I.10. les groupes réactifs des colorants réactifs.

La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

1.3.2.2 Colorants directs :

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. Les colorants directs sont essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines.

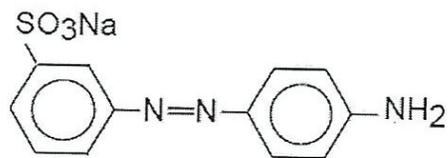


Fig.I.11. Orange directe 61.

I.3.2.3 Colorants dispersés :

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température (>120 °C). Ces colorants sont généralement azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs).

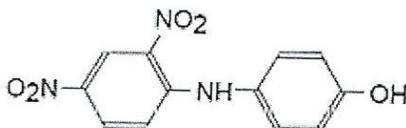


Fig.I.12. jaune dispersé 1.

I.3.2.4 Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates, 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.

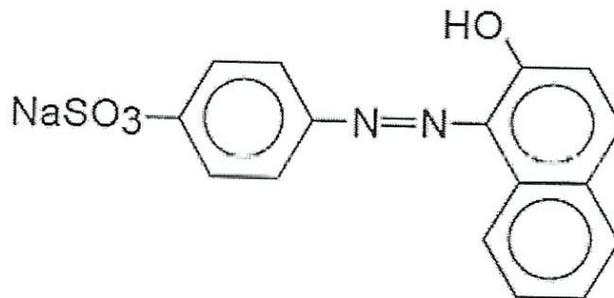


Fig.I.13. Acide Orange 7

I. 3.2.5 Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites

anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

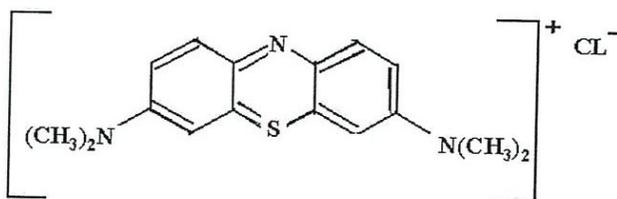


Fig.I.14. *Bleu de méthylène.*

I.3.2.6 Les colorants à mordants :

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

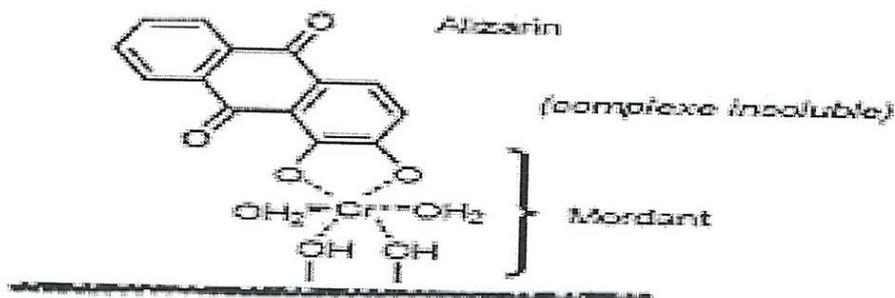


Fig.I.15. *Comportement du colorant a mordant en présence du textile*

I.3.2.7 Colorant de cuve :

Ce sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le hydrosulfite de sodium (Na₂S₂O), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c.à.d. le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière.

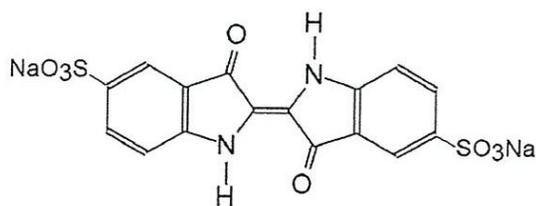


Fig.I.16. *acide bleu 74 (indigo carmine).*

I.4 LES COLORANTS ET LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

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.

I.4.1 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 élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Fig. I.17).

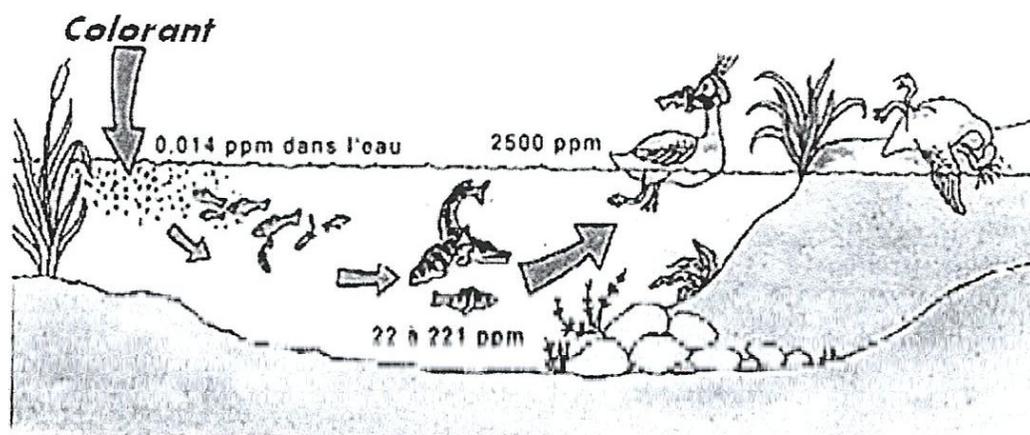


Fig.I.17. *Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (colorants) dans un cours d'eau [4].*

I.4.2 Toxicité du colorants

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [5]. 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 plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [6].

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 [7].

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 colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

Chapitre II
Méthodes d'éliminations des colorants

II.1 FIXATION DES COLORANTS

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau II.1 : *degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile [8].*

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation(%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80-95	5-20
Basique	Acrylique	95-100	0-5
De cuve	Cellulose	80-95	5-20
Direct	Cellulose	70-95	5-30
Dispersé	Synthétique	90-100	0-10
Réactif	Cellulose	50-90	10-50
Soufré	Cellulose	60-90	10-40
Métallifère	Laine	90 -98	2-10

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements suivants.

II.2 METHODES D'ELIMINATION DES COLORANTS

II.2.1 Méthodes chimiques:

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations. L'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

II.2.1.1 Les procédés classiques d'oxydation chimique

Ils sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont: le Cl₂, O₂, H₂O₂, O₃

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.

II.2.1.2 Les procédés d'oxydations avancées

Utilisé pour transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéralisé totalement ces polluants. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles OH.

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques.

II.2.2 Méthodes biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants [9]. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité.

II.2.3 Méthodes physiques :

II.2.3.1 Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en micro filtration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [10], mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à « une membrane écran ».

II.2.3.2 Coagulation/floculation

Cette méthode est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décaantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour destabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Toutefois, ce procédé génère des

quantités énormes de boues enfin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

II.2.3.3 La co-précipitation :

La Co-précipitation est le phénomène au cours duquel des composés s'incorporent au précipité durant sa formation, alors qu'ils sont solubles. Il est important de noter que la solution n'est pas saturée en l'espèce Co-précipitée.

II.2.3.3.1 Définitions

Selon IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry): La Co-précipitation est une précipitation simultanée d'un composé normalement soluble avec un macro-composé à partir de la même solution par formation de cristaux mixtes, par adsorption ou occlusion, ou piégeage mécanique [11].

II.2.3.3.2 Classification des phénomènes de co-précipitation

Walton (1967) distingue 4 types de co-précipitation selon l'état du système, à l'équilibre ou non, et selon la miscibilité des phases solides [12]. Les quatre types de co-précipitation présentés dans la figure II-1.

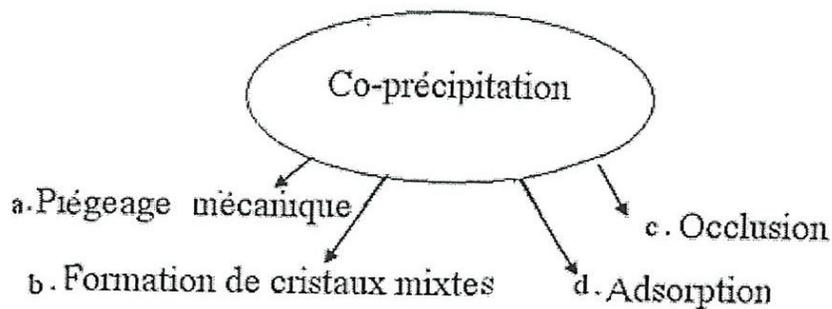


Fig. II-1 : les différents types de co-précipitation

a) Le piégeage mécanique :

Il se produit lorsque des cristaux sont très proches les uns des autres pendant leurs croissances. Dans ce cas, le rapprochement dû à leur croissance emprisonne une partie de la solution dans des espaces interstitiels [11].

b) Formation de cristaux mixtes :

C'est un type de co-précipitation où des ions contaminants remplacent les ions du réseau cristallin [11].

c) *Occlusion* :

Selon Walton (1967) c'est une incorporation hétérogène, l'élément trace peut être incorporé dans la phase solide par capture physique d'éléments présents dans la solution [11].

d) *Le phénomène d'adsorption*

C'est une source commune de co-précipitation susceptible de causer une contamination d'autant plus importante que la surface spécifique est plus élevée [12]. Si l'écart à l'équilibre est faible, les phases ne sont pas miscibles, et il est nécessaire de connaître l'isotherme correspondant pour décrire le phénomène. L'effet global de l'adsorption de surface est donc la captation ou piégeage comme contaminant de surface d'un composé normalement soluble.

C'est le cas de notre travail, on va l'expliquer en détail

II.3 LE PHENOMENE D'ADSORPTION

II.3.1 Définition

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [14]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [15]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

II.3.2 Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

II.3.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle 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. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [14]. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

II.3.2.2 Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [13, 14, 15].

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide. il peut s'agir :

- d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées,
- d'interaction entre dipôles
- d'interaction de type Van Der Waals [16,17].
- des liaisons hydrogène.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles.

II.3.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II-2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

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

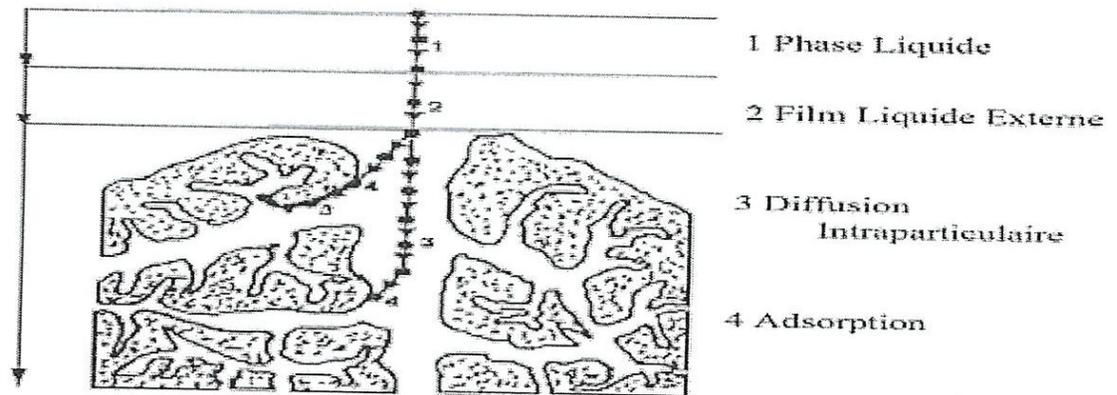


Fig.II.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [18].

II.3.4 Adsorption sur la biomasse

L'adsorption sur une biomasse se fait lorsque la biomasse fixe l'adsorbat (colorant) sur ses mésopores comme l'indique cette figure qui suit, la plante étudiée (*typha latifolia*) a une structure fibreuse et poreuse similaire a la figure.

II.3.5 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant / adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.3.6 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III-3 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

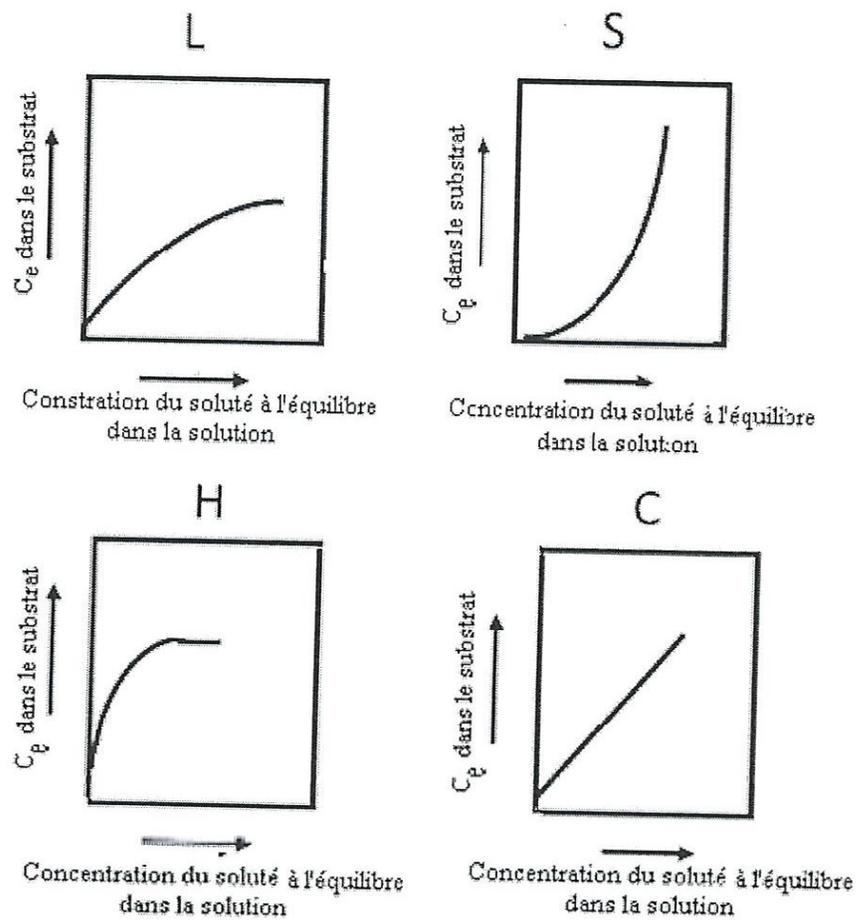


Fig.II.3. *classification des isothermes d'adsorption [19].*

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

II.3.7 Classes d'isothermes

II.3.7.1 Classe L (Langmuir):

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption, Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [19].

II.3.7.2 Classe S (Sigmoïde):

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [19].

II.3.7.3 Classe H (haute affinité):

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [19].

II.3.7.4 Classe C (partition constante):

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. [19].

II.3.8. Modèles principaux d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

II.3.8.1 Isotherme de LANGMUIR :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée Q_{ads} est liée à la capacité

maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K de Langmuir par l'équation:

$$\frac{Q_{ads}}{Q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (2.1)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [20]:

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2.2)$$

En portant $\frac{1}{Q_{ads}}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{KQ_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de LANGMUIR, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [21].

Pour savoir si l'adsorption est favorable, l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en matière de facteur de séparation R_L , défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0}$$

Où C_0 est la concentration initiale [$mg \cdot L^{-1}$] et K_L est la constante de Langmuir [$L \cdot mg^{-1}$]. ($R_L > 1$) indique que l'adsorption est défavorable, ($R_L = 1$) indique que l'adsorption est linéaire, ($0 < R_L < 1$) indique que l'adsorption est favorable et ($R_L = 0$) indique que l'adsorption est irréversible

11.3.8.2 Isotherme de FREUNDLICH :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [22]. Elle se présente sous la forme:

$$Q_{ads} = K_f C_e^{1/n_f}$$

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbé à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $\frac{1}{n_f}$: constantes de FRUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant.

$(1/n_f)$ est appelé aussi intensité d'adsorption, et K_f capacité d'adsorption qui peut être relié à l'énergie de surface par la formule :

$$K_f = R * T n * b^{\Delta H/RT}$$

Donné vis-à-vis d'un soluté donné. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [23]:

$$\ln Q_{ads} = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$$

En traçant $\ln Q_{ads}$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $(\frac{1}{n_f})$ et d'ordonnée à l'origine $(\ln K_f)$.

II.3.8.3 Modèle de Langmuir-Freundlich

C'est une combinaison des équations de Langmuir et de Freundlich, est utilisé pour des surfaces hétérogènes,

$$Q_e = Q_{max}(K_{LF}C_e^{1/n})/(1 + K_{LF}C_e^{1/n})$$

où C_e est la concentration du soluté en équilibre avec la phase solide, Q_e la quantité de soluté adsorbé à équilibre par unité de masse d'adsorbant, Q_{max} la quantité maximale de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (qui correspond à la formation d'une monocouche dans la surface), K_{LF} la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir-Freundlich et n une constante sans dimension.

II 3.8.4 Isotherme linéaire (de NERNST):

dans le cas d'un équilibre existant entre la concentration d'un soluté dans l'eau et la concentration en soluté adsorbé sur les particule solides l'isotherme d'adsorption de la concentration de soluté fixé sur les particules (Q_{ads}) est une fonction linéaire de la concentration en soluté présent dans l'eau (C_e). Cette isotherme est décrite par la relation suivante :

$$Q_{ads} = K * C_e$$

(K) présente le coefficient de partage entre la concentration adsorbée sur les particules et celle restée en solution. Cette équation est applicable dans le cas des solutions où les composés chimiques concernés sont présents à une concentration inférieure à la moitié de leur potentiel de solubilité.

II.3.9. Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et adsorbé, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après. Il faut cependant se souvenir qu'une réaction entre l'adsorbant et l'adsorbé (chimisorption) se superpose parfois à l'adsorption simple par physisorption.

D'autres facteurs influencent l'adsorption de colorant comme ses caractéristiques (solubilité, structure, masse moléculaire, pKa, charge, polarité) et les conditions expérimentales du système analytique utilisé. Les colorants synthétiques sont classés en trois grandes catégories : les colorants anioniques (acides, réactifs, dispersés), les colorants cationiques (ou basiques), et les colorants non-ioniques. Chaque colorant possède une structure chimique particulière, et donc, il peut interagir différemment avec le matériau. Par exemple, les colorants acides contiennent en général, des groupements ionisables de type sulfonate, carboxylate ou sulfate pour favoriser leur solubilisation dans l'eau. Ces groupes sont également fortement influencés par le pH.

II.4 ELIMINATION DU B.M PAR UNE BIOMASSE

II.4.1. Caractéristiques du colorant étudié

II.4.1.1. Structure chimique et adsorption:

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice Ci 52015, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines (est une substance issue de la dégradation des bases puriques (adénine et guanine)) sa formule est $C_{16}H_{18}N_3S^+$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$.

La figure II.1.a montre qu'à l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique, $C_{16}H_{18}N_3S^+$. La molécule de bleu de méthylène peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions $17,0 \text{ \AA} \times 7,6 \text{ \AA} \times 3,25 \text{ \AA}$ [24]. La surface projetée de la molécule, c'est-à-dire lorsque la molécule de bleu de méthylène se trouve à plat sur sa plus grande face (figure II.1.b) a donné 135 \AA^2 [25], 132 \AA^2 [26], et 130 \AA^2 [27]. En général, on admet que la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène (A_{BM}) est 130 \AA^2 .

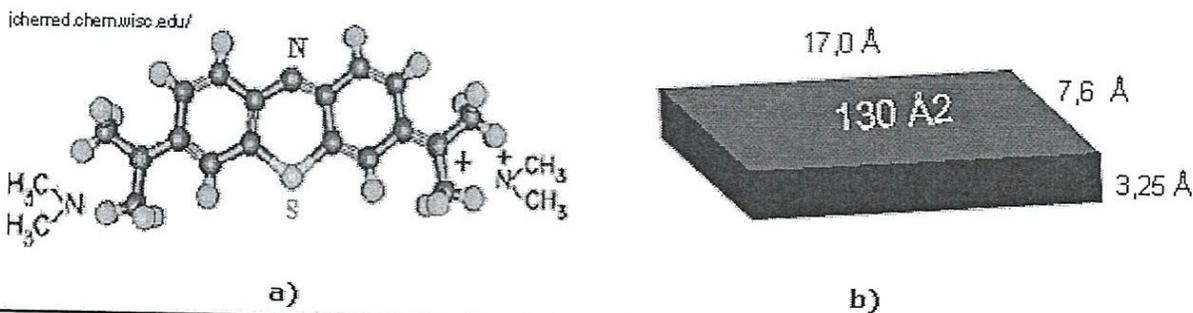
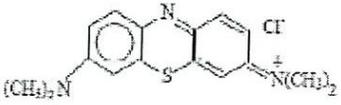


Fig.II.4. Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique b) Volume rectangulaire.

II.4.1.2. Paramètres physico-chimiques

Le choix étudié répond aux critères et propriétés récapitulé dans le tableau III.1.

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Caractéristique	Résultats
Structure	
Mass molaire	319,85 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible
Analyse	Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
Structure	Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène.

II.4.1.3. Toxicité du colorant étudié (bleu méthylène) :

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [28]. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [29].

II.4.2 la biomasse :

La biomasse comme sont nom l'indique, c'est une partie ou une masse d'un animal ou végétale utilisée directement ou transformé pour des différentes utilisations.

II.4.3 Adsorption sur la biomasse :

L'adsorption sur une biomasse se fait lorsque la biomasse fixe l'adsorbat (colorant) sur ses mésopores, comme l'indique la figure qui suit, la plante étudiée ici, comme adsorbant (*Typha latifolia*), a une structure fibreuse et poreuse similaire à la figure.

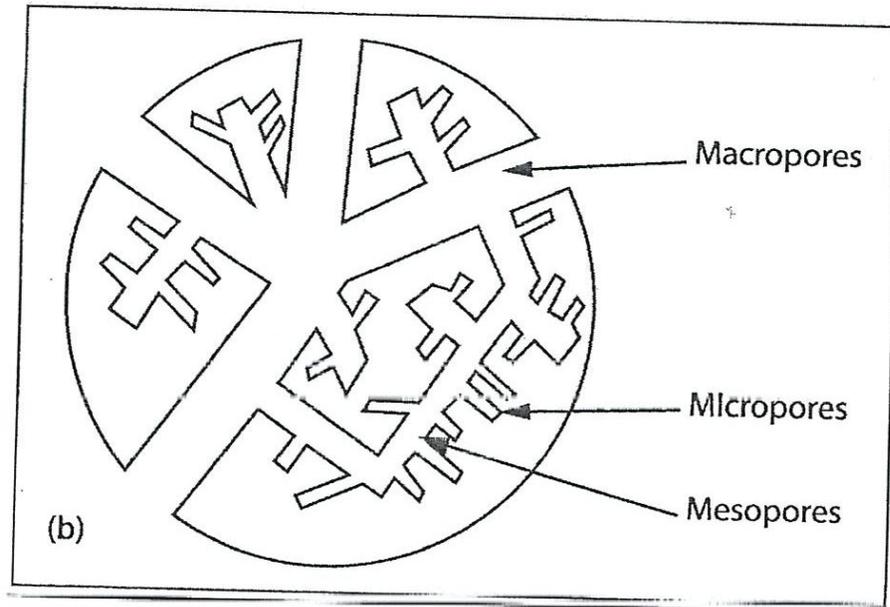


Fig. II.5. Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif [31].

Chapitre III
Spectroscopie UV-Vis

III.1 LA SPECTROPHOTOMETRIE

III.1.1 Définition :

Est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{c.à.d.} \quad A = -\log T$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C$$

- A_λ est l'absorbance (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ ;
- C [Mol.m^{-3}] est la concentration de la substance absorbante ;
- l [cm] est la longueur du trajet optique ;
- ε_λ [$\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^2$] est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est additive (mais non la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances.

Pour n substances absorbantes :

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(\varepsilon_{\lambda,i}, l = 1\text{cm}, C_i) = \varepsilon_{\lambda,1}C_1 + \dots + \varepsilon_{\lambda,n}C_n$$

III.1.2 Domaine UV-visible de la spectrophotométrie

Un soluté coloré absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm). On parle de spectro-photo-colorimétrie (colorimétrie). Certaines solutions absorbent dans l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 380 nm), on parle alors de spectrophotométrie UV.

III.1.3 Spectrophotomètre :

Un spectrophotomètre (appareil) mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

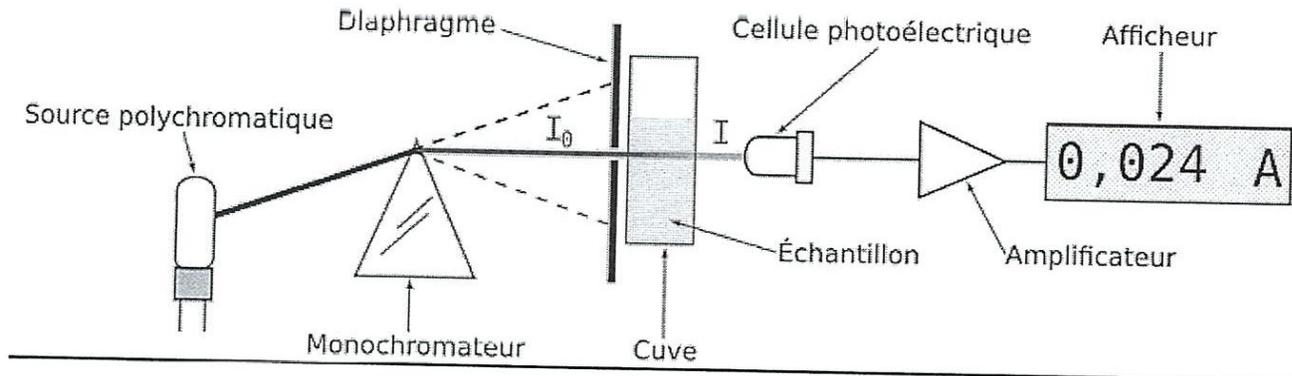


Fig.III.1. Spectrophotomètre

III.1.4 Limites

Plusieurs facteurs peuvent dégrader la loi de Beer-Lambert et limiter la validité de la spectrophotométrie :

- le domaine de mesure idéal est pour les valeurs de T situées entre 20 et 60 % ;
- plusieurs aberrations optiques liés à la diffusion, la réflexion et la diffraction de la lumière peuvent fausser la mesure ;

- les phénomènes de fluorescence ainsi que d'autres particularités chimiques liées aux substances absorbantes peuvent interférer ;
- plus la densité du soluté est importante, plus le faisceau de lumière incident sera réfracté avec une valeur donnée. Cette tendance est normalement infime mais devient plus prononcée avec les hautes concentrations. Ainsi, la réfraction réduit l'intensité de la lumière transmise et l'instrument indique faussement une absorbance plus élevée. Généralement, ce phénomène peut être évité en travaillant avec des concentrations inférieures à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$.

III.1.5 Applications

Connaissant le spectre d'absorption d'une substance chimique, on peut mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde λ_{max} (là où l'absorption est maximale) les variations de l'intensité I d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur ℓ de solutions de concentrations diverses.

La loi de Lambert-Beer a des limites. Elle n'est linéaire que dans un intervalle de concentrations réduit regroupant des valeurs inférieures à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

III.2 SPECTRE DU BLEU DE METHYLENE

La Figure III.1 représente le spectre du Bleu de méthylène obtenu à pH naturel (5,9) et en milieu dilué (10^{-5} M). Elle montre l'existence de trois bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 246 nm ($\epsilon = 16000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 293 nm ($\epsilon = 33000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), et 662 nm ($\epsilon = 57750 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et cette dernière est l'intéressante pour notre travail dans le domaine visible.

1). L'influence du pH, que ce soit en milieu acide (pH=1,82) ou en milieu basique (pH=11,53), n'a pas affecté le spectre d'absorption de ce colorant. En effet, nous n'avons observé aucun changement tant sur la couleur que sur les positions bandes, ce qui se traduit, par aucune variation dans leur coefficient d'absorption. Ce qui donc suggère l'existence d'une seule espèce en solution.

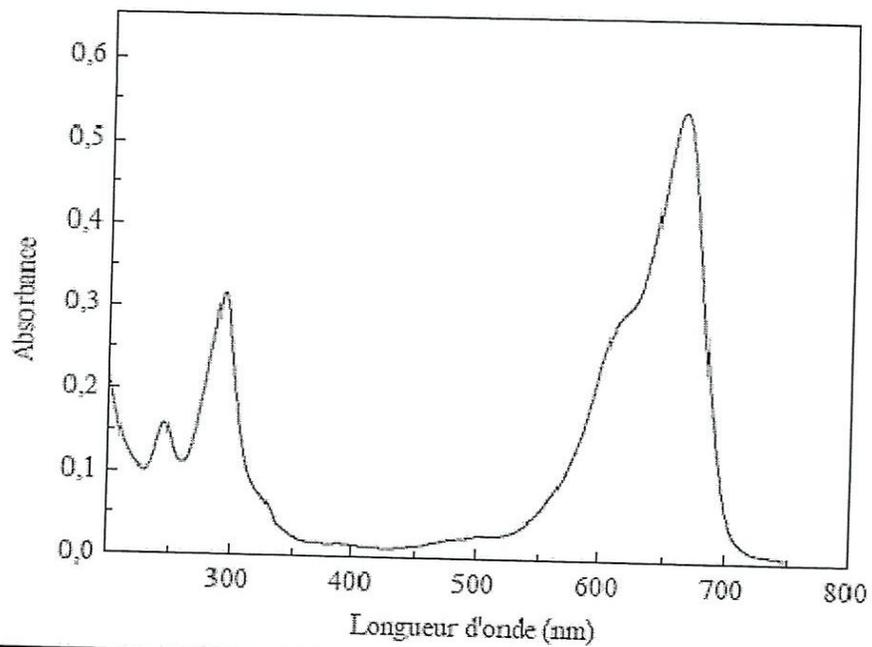


Fig. III.2 : *Spectre visible du colorant bleu de méthylène
Étudié (concentration en colorant $10^{-5} M$) (littérature).*

III.3 METHODE AU SPECTROPHOTOMETRE UV/VISIBLE

Cette méthode est semblable à la méthode d'essai conventionnel. Dans cette méthode, un spectrophotomètre est employé pour déterminer la quantité de bleu de méthylène en passant par la détermination de l'absorbance.

DEUXIEME PARTIE
ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre IV
Matériels et méthodes

IV.1- REACTIFS

Nous avons utilisé les produits suivants :

- Bleu de méthylène (BM)
- *Typha latifolia* (biomasse)
- **Pour les dosages chimiques**
 - Acide chlorhydrique (HCl) 0.1M
 - Hydroxyde de sodium (NaOH) 0.1M

IV.2. PREPARATION DES SOLUTIONS

- Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée. Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA » équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH entre 4-7 ou 7-10).
- **Solutions de bleu de méthylène :**

Les solutions de BM sont préparées à partir de la dilution d'une masse de bleu de méthylène en poudre (poudre bleu) pour obtenir une solution de concentration 150 mg/L. Cette solution peut se conserver plusieurs jours au réfrigérateur ou dans un endroit sec et à température ambiante.

IV.3. METHODES SPECTROSCOPIQUES

- **Spectroscopie d'absorption Visible**

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre Unicam de type «secomam» informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1cm.

- **Spectroscopie d'absorption UV-Visible**

Les mesures des propriétés spectrales du BM ont été faites par UV-visble (schimadzu, Université Mentouri, Constantine)

IV.4. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION

✓ Effet de temps de contact

Le but de cette manipulation est de déterminer le temps optimal de l'opération. On étudie cet effet, en prenant 0.1 g de plante qu'on met dans 25 ml de B.M de concentration 150 mg/l. On fait agiter l'ensemble dans un erlenmayer. Le temps est fait varier de 5 à 1h30 mn.

✓ Effet de la concentration du B.M

Différentes concentrations de B.M variant de 150 à 950 mg/l ont été préparées. Une masse de plante de 0.1 g est utilisée et un temps d'agitation de 1h.30 est fixé.

✓ Effet de la masse de la plante

Nous avons fait varier la masse de la plante de 0.02 à 1 g dans 25 ml de B.M de concentration 150 mg/l pendant 1h30 après.

IV.5. ADSORBANT UTILISE

a-Propriétés :

L'adsorbant étudié est une plante spontanée appelée massette (nom scientifique : *Typha latifolia*). Les **massettes** ou *Typha* sont des plantes monocotylédones, également appelées **quenouilles**, typiques des bords des eaux calmes, des fossés, des lacs, des marais et plus généralement dans les milieux humides. Elles poussent en colonies denses. *Typha* est l'un des deux ou trois genres de la famille des Typhacées. Elles ont une large aire de répartition des régions tempérées et tropicales. L'espèce la plus répandue est *Typha latifolia* qu'on trouve dans les régions tempérées de l'hémisphère nord.

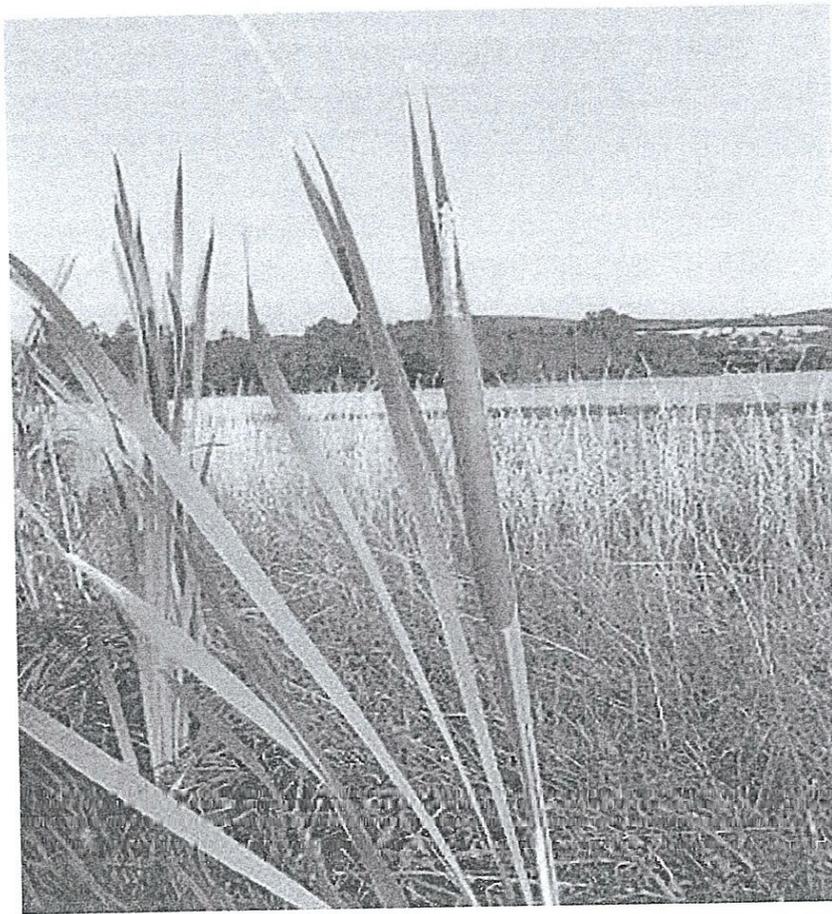


Fig.IV.1 : massette a larges feuilles (*typha latifolia*)

b-Caractéristiques :

- Couleur dominante des fleurs : marron
- Période de floraison : juillet-septembre
- Inflorescence : épi simple
- Sexualité : monoïque
- Pollinisation : anémogame

Graine

- Fruit : akène. On compte plus de 300.000 graines ailées par massette.
- Habitat type : roselières Européennes
- Aire de répartition : cosmopolite

Pour cette étude les poils des akènes ont été testées pour leur pouvoir absorbant du BM.

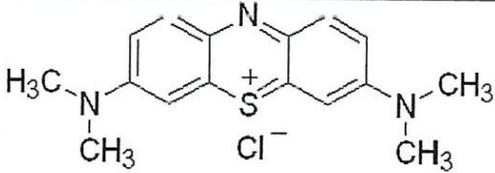
IV.6. ADSORBAT UTILISE (BLEU DE METHYLENE) ET CARACTERISATION :

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

IV.6.1. Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du colorant utilisé (Bleu de méthylène), sont récapitulées dans le tableau suivant (**Tableau IV.1.**) :

Tableau IV.1. Propriétés physicochimiques du NET.

Composé	Propriétés
Nom chimique	Bleu de méthylène
Nom IUPAC	chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium ou chlorhydrate de tétraméthylthionine
Formule	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Formule moléculaire	
Masse molaire (g/mol)	387.19
Solubilité	50 g·l ⁻¹ eau à 20 °C 10 g·l ⁻¹ éthanol à 20 °C
T° de fusion	décomposition à ≈180 °C
Acidité	Basique
Aspect	Cristaux bleu foncé
Odeur	Inodore
Risques particuliers	Combustible. En cas d'incendie, des vapeurs toxiques peuvent se former.

Nous avons dissout 0.035g de BM dans 250 ml d'eau distillée pour obtenir une solution mère ($4.69 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). À partir de cette solution nous avons préparé une solution fille à 2.10^{-5} M . Ensuite nous avons tracé le spectre UV-Visible de cette dernière.

IV.6.2. Propriétés spectrales

IV.6.2.1. Spectre d'absorption UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de BM ($2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH = 6.6 montre la présence d'une bande d'absorption centrée à 664 nm. (fig.IV.2).

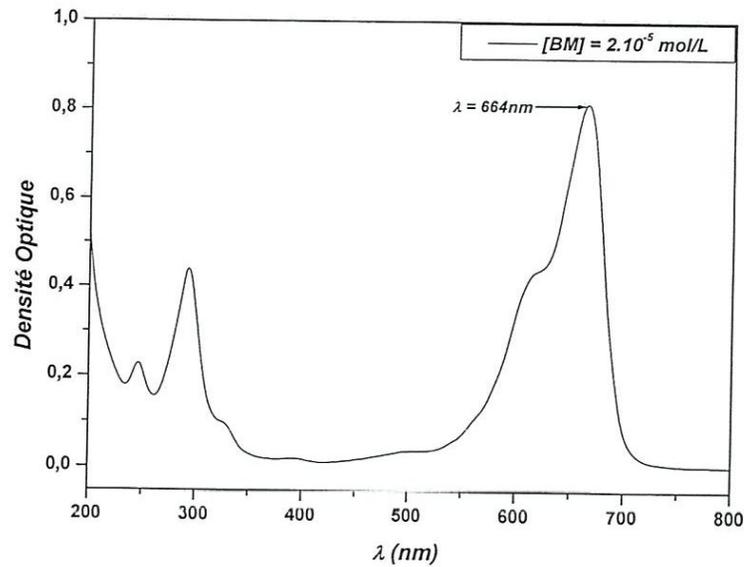


Fig.IV.2 : Spectre d'absorption UV-Visible du BM $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en solution aqueuse, $T = 15^{\circ}\text{C}$, pH = 6.6

IV.6.2.2. Conclusion

Cette étude réalisée sur les colorants, a permis de mettre en évidence les propriétés physicochimiques ainsi que les propriétés spectrales d'un colorant Bleu de Méthylène

Chapitre V

Résultats et discussions :

V.1. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION

Dans ce chapitre nous allons présenter l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par la biomasse *Typha latifolia* dans le but de mieux comprendre ce phénomène et de montrer la porosité de cette plante.

Pour faire apparaître l'efficacité de ce processus il est indispensable de faire une étude paramétrique.

V.1.1- Effet du temps de contact

Nous avons étudié l'effet du temps de contact sur le phénomène d'adsorption nous avons prélevé 25ml d'une solution de bleu de méthylène à 150mg/l avec 0.1g du *Typha latifolia* pour différents marges de temps qui vont de 5 à 90min.

La **figure V.1** montre la variation d'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation, nous avons remarqué que le processus d'adsorption est instantané et atteint l'équilibre à 90 min d'agitation. Donc nous avons choisi ce temps (90min) pour les études qui suivent.

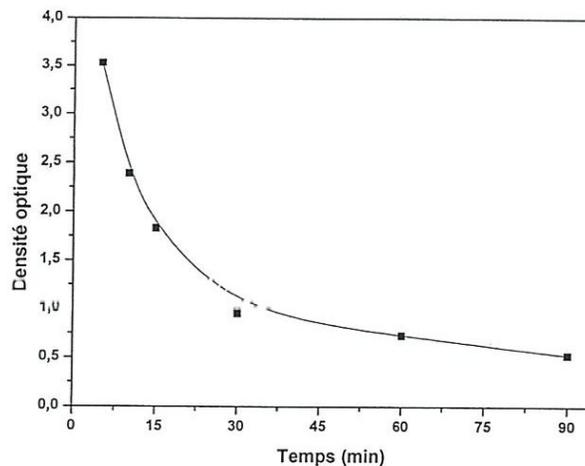


Fig.V.1. Variation de la densité optique du BM 150mg/L en solution aqueuse en fonction du temps de contact

V.1.2. Influence de la concentration initiale du BM

Dans cette partie nous avons fait varier la concentration initiale du BM **figure V.2** en allant de 150 à 950 mg/L. nous avons préparé une solution mère de BM à 1g/L et à partir de cette dernière nous avons fait les dilutions nécessaires en ajoutant toujours 0.1g de la biomasse dans un volume de 25ml avec un temps d'agitation de 90min.

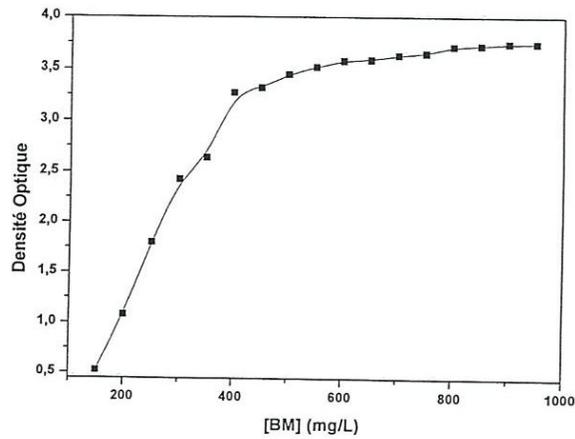


Fig.V.2. Variation de la densité optique pour différentes concentration du BM.

La **figure V.2** montre que l'adsorption est inversement proportionnelle à la concentration du BM, plus la concentration du BM est élevée plus l'adsorption diminue. La concentration du BM influence fortement sur le phénomène de l'adsorption.

V.1.3. Influence de la masse de *Typha latifolia* ajoutée

Pour mettre en évidence la disponibilité des cavités de la biomasse ainsi que sa capacité d'adsorption nous avons fixé la concentration du BM à 150 mg/L en suite nous avons fait varier la masse de la *Typha latifolia* en partant de 0.05g à 0.8g avec un temps d'agitation de 90 min (**figure IV.3**).

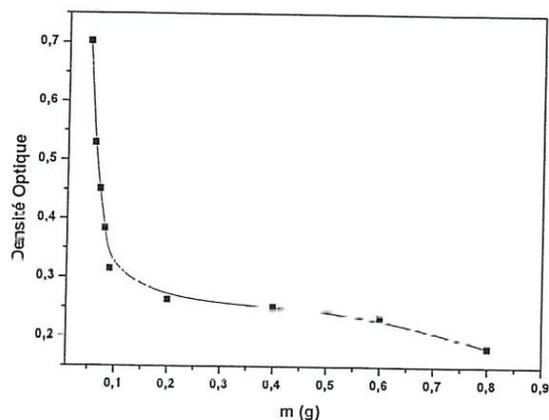


Fig.V.3. Variation de la densité optique en fonction de la biomasse ajoutée.

La **figure V.3** montre que la capacité d'adsorption augmente avec la masse de la *Typha latifolia* ajoutée or dès l'ajout de 0.06g de cette dernière nous remarquons une forte variation de la DO en effet nous pouvons observer une disparition semi complète du BM à 0.8g de biomasse ajoutée.

V.1.4. Effet du PH

Ce paramètre n'a pas pu être fait correctement et les résultats n'étaient pas concluants

V.2. CONCLUSION

Dans cette étude paramétrique nous avons élaboré une étude paramétrique de l'adsorption, nous pouvons dire que :

- Le meilleur temps de contact est de 90 min plus on augmente le temps d'agitation plus le BM est adsorbé.
- La concentration initiale du BM influe inversement sur l'adsorption (Densité optique).
- L'augmentation de masse du *typha latifolia* agit positivement sur l'adsorption du bleu de méthylène.

V.3. ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de $Q_e=f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre des deux colorants (Fig.V.4).

Vérification pour l'Isotherme de Langmuir :

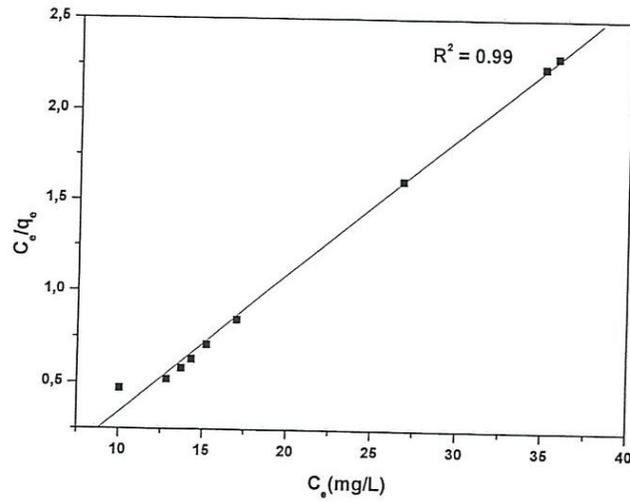


Fig.V.4. Modèle linéaire de LANGMUIR pour le BM+.

Paramètres pour l'isotherme de Langmuir :

$$Q_0 \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 35.74$$

$$a \text{ (l.mg}^{-1}\text{)} = 0.053$$

Vérification pour l'Isotherme de Freundlich :

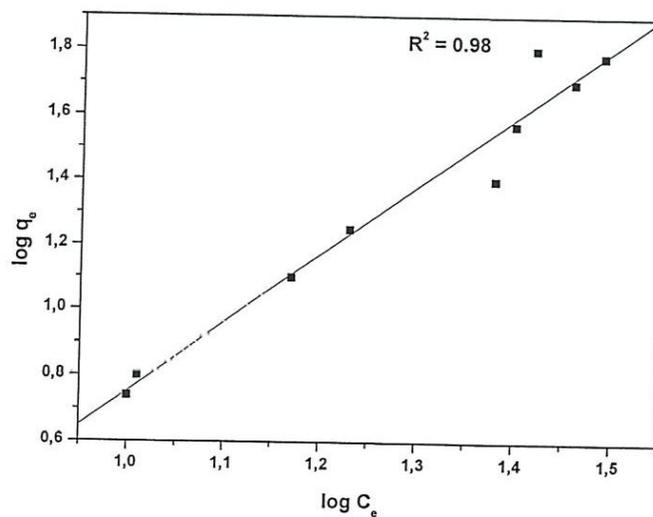


Fig.V.5. Modèle linéaire de FREUNDLICH pour le BM

Paramètres pour l'isotherme de Freundlich :

$$1/n = 1,49$$

$$K = 1,78$$

Les allures obtenues montrent que le processus d'adsorption du bleu de méthylène pourrait se produire particulièrement en monocouche. Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont résumés dans les tableaux (V.2)

Tableau V.1. Paramètres Q_0 , a , n et k_f d'adsorption du Bleu de méthylène La plante étudié.

MODELE	EQUATION	Q_0 (mg/g)	a (l/mg)	n et k_f (mg/g)	R^2 (COEFFICIENT DE CORRELATION)
LANGMUIR	$Q_e = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e}$ $\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + a C_e}{Q_0 a C_e} = \frac{1}{Q_0 a C_e} + \frac{1}{Q_0}$	35,74	0,053	-	0,99
FREUNDLICH	$Q_e = k C_e^{\frac{1}{n}}$ $\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$	-	-	0,6711 et 1,78	0,98

En conclusion, on peut dire que l'adsorption du bleu de méthylène est mieux représentée par l'isotherme de Langmuir ($R = 0,993$) que elle de Freundlich ($R = 0,977$), d'où la surface qui adsorbe le B M est considéré par LANGMUIR comme mono-couche.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans cette étude avait pour but d'étudier l'élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux par une méthode non destructive, l'adsorption sur une plante, typha latifolia.

Ainsi, les résultats expérimentaux obtenus ont permis de mettre en évidence l'efficacité de cette plante dans l'élimination du bleu de

le Bleu de méthylène présente une bonne affinité vis-à-vis du support choisi à une concentration de 150 mg /l à température ambiante avec un temps de contact optimal de 90 mn et un pH de 6,2.

La structure cationique (BM⁺) du colorant étudié peut jouer un rôle important dans le processus d'adsorption.

L'influence de divers paramètres a été étudiée en vue de mieux comprendre le processus d'adsorption qui se caractérise essentiellement par la texture du support, par la capacité et la cinétique de rétention. Ainsi toutes ces expériences ont permis d'aboutir à :

- Un effet positif sur la cinétique d'adsorption du BM pour la masse du support considéré, comme un indicateur précieux quant à la nature du processus d'adsorption ; c'est à dire une physisorption ou une chimisorption
- Un effet positif également sur la capacité d'adsorption pour la concentration initiale du BM, démontrant une grande disponibilité des sites de rétention chez la plante Typha latifolia.

Les buts non atteints :

- étude des effets du pH et de la température par manque de temps et aussi à cause du changement de l'échantillon de plante, certes, la plante avec laquelle nous avons commencé notre étude n'était pas en quantité suffisante, nous en avons ramené de nouveaux échantillons, et là, nous avons observé des changements dans les absorbances.

La transformation de la plante en charbon et après l'activation chimique de ce charbon pour étudier son potentiel adsorptif et le comparer à celui de la plante. Et ceci est dû au manque de moyens (pas de four adéquat) et du temps.

Ces derniers points sont les perspectives futures de ce travail.

Résumé

Le but de ce travail est l'étude de l'élimination du bleu de méthylène (BM) par adsorption sur une biomasse; la massette, *Typha latifolia*. Le suivi de la dépollution a été effectué à l'aide de la spectrophotométrie VIS.

Nous avons fait une étude paramétrique de l'adsorption, nous pouvons dire que le meilleur temps de contact est de 90 min, plus on augmente le temps d'agitation plus le BM est adsorbé. La concentration initiale du BM influe inversement sur l'adsorption. L'augmentation de la masse du *Typha latifolia* agit positivement sur l'adsorption du bleu de méthylène.

La cinétique de l'adsorption est mieux représentée par l'isotherme de Langmuir indiquant la structure en monocouches de l'adsorbant utilisé.

Index des References :

- [1] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 october 2000, Rome.
- [2] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [3] T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Thèse MASTER de genie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [4] Servais P. La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre 1999, p. 49.
- [5] Greene J.C., Baughman G.L., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28 (1996) 23-30.
- [6] Clarke A.E., Anliker R., Organic dyes and pigments, in *The handbook of environmental chemistry*, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin.
- [7] Specht K., Platzek T., Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 91 (1995) 352-359.
- [8] Easton J.R., The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.
- [9] López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ 1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135-149.
- [10] Taylor J.S., Jacobo E.P. *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- [11] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler . *Chimie analytique*, (1994).
- [12] V. Pacary. Etudes des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation. Thèse du doctorat .Institut national polytechnique de Lorraine (2008).
- [13] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31(1980), 385-427.

- [14] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [15] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991), 499-528.
- [16] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14(1998), 1880-1886.
- [17] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 (1980) 33-62.
- [18] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1.
- [19] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47(1974), 755-765. .
- [20] T. Suziki, K. Ishigaki, *Chem. Eng. Commun.* 34(1985), 143.
- [21] P.C. Hiemenz, in: principales of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.
- [22] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Argon* 31(1980), 239-257.
- [23] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [24] Santamarina, J.C, Klein, Y.H, Prcncke, E. 2002. *Specific Surface: Determination and Relevance*. Canadian Geotechnical Journal, 39: 233-241.
- [25] Kipling, J.J., Wilson, R.B. 1960. *Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas*. *J. Appl. Chem. London*, 10: 109-113.
- [26] Kipling, J.J., Wilson, R.B. 1960. *Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas*. *J. Appl. Chem. London*, 10: 109-113.
- [27] Kalousek, M., Blahnik, R. 1955. *Research on monomolecular films. III. Apparatus for the study of monomolecular films adsorbed at the mercury-water interface*. Collection Czech. Chem. Commun. 20: 782-788.
- [28] GHoSH D. et K.G. BHattaCHaryya (2002). adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300.
- [29] JUAN G r.S, F.C. WU et r.L. tSEnG (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525-531.

[30] Z. Selhan Karago, T. Turgay, S. Ucar, M. Erdem, *Bioresource Tech.*, 2008, 99, 6214.

[31] Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A, 1988, Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in *Chemistry and Physics of Carbon*. Throver PA,ed. Marcel Dekker, New York 21, 1.