

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-
FACULTE DE TEHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie Chimique

Par

Mr. YAHIAOUI TARIQ

Thème

Contribution à l'étude de l'élimination des
colorants textiles par adsorption sur des matériaux
naturels traités

Soutenu le: 22 / 12 / 2015

Devant la commission d'examen :

Président	Mr.: D.CHEBLI	MCA	U.F.A. SETIF-1
Rapporteur	Mr. :A.BOUGUETTOUCHA	MCA	U.F.A. SETIF-1
Examineur	Mr. : Y.BENQUERBA	MCA	U.F.A. SETIF-1
Examineur	Mr. :T.MEKHALIF	MCB	U.SKIKDA



DEDICACES

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur

A toi Mama

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de force et de sagesse

A toi Papa

Particulièrement, je dédie ce travail

À mes chers frères Ayoub, Walid et sa femme

À mes chers sœurs Mayada, Kamilia et Ilham

Qui m'ont encouragé à chaque moment de ma vie.

Je dédie également ce modeste mémoire à tout le

Personnel de département génie des procédé

Aux familles YAHIAOUI je dédie ce mémoire.

TARIQ





Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Allah, le tout puissant de nous avoir donné le courage et la bonne santé pour accomplir notre travail, et de nous avoir guidé vers le bon chemin le long de notre formation.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de génie chimique (LGPC) Faculté de technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1 ; c'est pourquoi je tiens à remercier tout les personnels, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Mes remerciements les plus sincères vont à mon encadreur Mr BOUGUETTOUCHA Abdallah Maître de Conférences à l'université Ferhat ABBAS SÉTIF-1 qui m'a dirigé et qui a été à la hauteur de sa noble tâche.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury. Pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à tous les enseignants qui m'ont tant aidé pour la compréhension de mon travail et d'avoir répondu à toutes mes questions, merci de m'avoir poussée à toujours donner le meilleur de moi-même

Mes derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Merci à tous





Sommaire

SOMMAIRE

Liste des figures.....	i
Liste des Tableaux.....	ii
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
Chapitre I : Étude bibliographique	
Introduction.....	3
I.1. Généralités sur les eaux	3
I.1.2. Les différentes utilisations d'eau.....	3
I.1.2.1. Principaux usages d'eau	3
I.1.3. Pollution des eaux	6
I.4. I.1.3.1. Nature et importance de la pollution des eaux	6
I.2. Généralités sur les colorants	8
I.2.1 Historique des colorants	8
I.2.2 Les colorants textiles	8
I.2.2.1 Généralités	8
I.2.2.2 Classification des colorants textiles	10
I.2.2.2.1 Classification chimique	10
I.2.2.2.2 Classification tinctoriale	11
I.2.3 les colorants azoïques	12
I.2.3.1 Historique	13
I.2.3.2 Propriétés physico-chimiques	13
I.2.4 Toxicité des colorants	14
I.2.4.1 Toxicité sur la santé humaine	16
I.2.4.2 Toxicité sur les milieux aquatiques	16
I.2.4.3 Toxicité sur les poissons	17
I.2.5 Législation sur l'environnement	17
I.3 Généralités sur L'adsorption.....	18
I.3.1 Définition	18
I.3.2 Les types d'adsorption	18
I.3.2.1 La physisorption	19
I.3.2.2 La chimisorption	19
I.3.3 Mécanisme et cinétique d'adsorption	19
I.3.4 Isothermes d'adsorption	21

I.4.Généralités sur les biosorbants	22
I.4.1.Définition et origines des biosorbants	22
I.4.2.Classification des biosorbants	23
I.4.2.1.Biosorbants d'origine aquatique	23
I.4.2.2. Biosorbants d'origine agro- industrielle	23
I.4.3.Les principaux biosorbants.....	24
I.4.4.Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques.....	24
I.5 Généralités sur les déchets.....	25
I.5.1 Genre de déchets communs.....	25
I.5.2 Les déchets forestiers et agricoles	26
I.5.3 Valorisation des déchets forestiers et agricoles	26
I.5.4 Aspect environnemental des déchets agricoles	26
I.5.5 Composition chimique des déchets agricoles et forestiers	27
Chapitre II : procédés expérimentaux et méthodes d'analyses	
II .Materiel, Methodes Et Models.....	28
II.1.Matériel	28
II.1.1.Introduction.....	28
II.1.2. produits utilisés.....	28
II.2.Méthodes.....	32
II.2.1. Préparation de l'adsorbant.....	32
II.2.2 Détermination du point isoélectrique.....	32
II.2.3 Détermination des fonctions de surface.....	33
II. 2. 3. 1. Acidité de surface.....	33
II.2. 3. 2. Basicité de surface.....	33
II.2.4. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	33
II.2.5. Détermination de la teneur en humidité	34
II.2.6. Détermination de la teneur en cendre	34
II.2.7. Détermination de la densité apparente.....	35
II.2.8.Détermination de la porosité	36
III.2.9. Caractérisation des adsorbats.....	36
II.2.9.1 Préparation des solutions.....	36
II.2.9.2. Réactifs utilisés.....	37
II.2.10. Méthodologie expérimentale	37

II.2.10.1. Démarche expérimentale	37
II.2.11. Méthode d'analyse	37
II.2.11.1. Analyse par spectrophotométrie UV/visible	37
II .2.11.2. Etalonnage	38
II.2.12.Cinétique d'adsorption (Temps de contact)	39
II.2.13. Isothermes d'adsorptions	39
II.2.14. Etude de l'effet des paramètres gouvernants l'adsorption	40
II.2.14.1. L'effet du pH de la solution.....	40
II.2.14.2. L'effet de la force ionique sur l'adsorption	41
II.3 .les modèles	41
II.3.1.les modèles cinétiques	41
II.3.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren).....	41
II .3.1.2. Le modèle du pseudo-second ordre	42
II.3.1.3. Modèle d'Elovich	43
II .3.1.4. Modèle de la diffusion intra particulaire	43
II.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	44
II.3.2.1. Modèle de Langmuir	44
II.3.2.2. Modèle de Freundlich	44
II. 3.2.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK).....	45
II.3.2.4. Modèle de Sips	46

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III.1.Etalonnage	47
A. Caractérisation d'adsorbant.....	48
III.1.Détermination du point isoélectrique	48
III.2. Détermination des fonctions de surface : Acidité et basicité de surface.....	49
III.3.Spectroscopie infrarouge	49
B. Etude de l'élimination de biebrich scarlet (BS) par caroube sauvage traité par HCl (CSHCl) et traité par KOH (CSKOH).....	51
III.1.Introduction.....	51
III.2.Effet du pH de la solution.....	51
III.3.Effet du temps de contact	52
III.4. Modélisation de la cinétique.....	54
III.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)	54

III .4.2. Le modèle du pseudo-second ordre.....	55
III.4.3. Modèle d'Elovich.....	56
III .4.4. Modèle de la diffusion intra particulaire	57
III.5. Isothermes d'adsorption.....	60
III.5.1. Modèle de Langmuir	61
III.5.2. Modèle de Freundlich.....	62
III.5.3. Modèle de Sips	63
III.6. Effet de température sur l'adsorption de BS sur CSHCl et sur CSKOH.....	65
III.7. Effet de la force ionique et de l'acide humique sur l'adsorption.....	67
III.8. Effet de NaCl.....	68
C. Etude de l'élimination de l'éthyle violet (EV) par caroube sauvage traité par HCl (CSHCl) et traité par KOH (CSKOH).....	71
III.1.Introduction.....	71
III.2.Effet du pH de la solution.....	71
III.3.Effet du temps de contact :.....	72
III.4. MODULISATION DE LA CINETIQUE.....	74
III.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)	74
III .4.2. Le modèle du pseudo-second ordre.....	75
III.4.3. Modèle d'Elovich.....	76
III .4.4. Modèle de la diffusion intra particulaire.....	77
III.4. Isotherme d'adsorption.....	81
III.5.1. Modèle de Langmuir	82
III.5.2. Modèle de Freundlich.....	83
III.5.3. Modèle de Sips	84
III.C.2. 4. Effet de température sur l'adsorption de l'éthyle violet sur la caroube sauvage.....	86
III.B.2.5. Effet de la force ionique.....	89
III.8. Conclusion.....	90
Conclusion générale.....	91

Liste des figures

Figure I.1 :	usage de l'eau par catégorie.....	4
Figure I.2:	cycle d'eau dans une agglomération urbaine.....	6
Figure I.3:	Colorant diazoïque dissymétrique.....	14
Figure I.4:	Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques....	15
Figure I-5 :	Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	21
Figure I-6 :	Les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption.....	22
Figure II.1:	L'arbre de la caroube sauvage.....	31
Figure II.2:	L'image de fruit de la caroube sauvage.....	31
Figure III.1:	Représentation de courbe d'étalonnage de biebrich scaelet à pH=1....	47
Figure III.2:	Représentation de courbe d'étalonnage de l'éthyle violet à pH=6....	47
Figure III.A.1:	Détermination du pH de point isoélectrique.....	48
Figure III.A.2 :	Spectre IRTF des échantillons : la caroube sauvage avant et après l'adsorption dans le domaine $4500-400\text{cm}^{-1}$	50
Figure III.B.1:	Effet du pH sur l'adsorption de BS sur CSKOH et sur CSHCl	52
Figure III.B.2:	Cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl	53
Figure III.B.3:	Cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH.....	53
Figure III.B.4 :	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl, modèle du pseudo-premier-ordre.....	54
Figure III.B.5. :	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH, modèle du pseudo-premier-ordre.....	54
Figure III .B.6:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl, Modèle du pseudo-second-ordre.....	55
Figure III .B.7:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH, Modèle du pseudo-second-ordre.....	55
Figure III.B.8:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl. Modèle d'Elovich.....	56

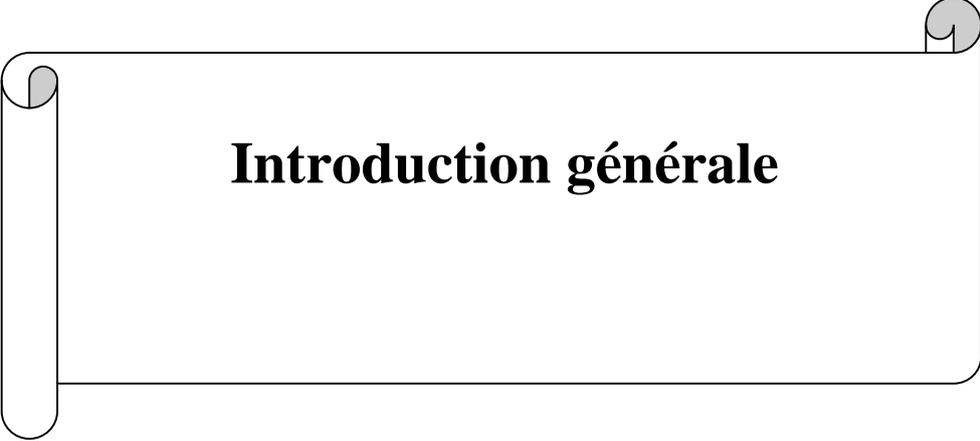
Figure III .B.9:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle d'Elovich.....	56
Figure III.B.10:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl. Modèle de diffusion intra particulaire.....	57
Figure III .B.11:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle de diffusion intra particulaire.....	58
Figure III .B.12:	Isothermes d'adsorption de BS sur CSHCl.....	60
Figure III.B.13 :	Isothermes d'adsorption de BS sur CSKOH.....	61
Figure III.B.14 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSHCl. Modèle de Langmuir.....	61
Figure III.B.15 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle de Langmuir.....	62
Figure III.B.16 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSHCl. Modèle de Freundlich.....	62
Figure III.B.17 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle de Freundlich.....	63
Figure III.B.18 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSHCl. Modèle de Sips.....	63
Figure III.B.19 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle de Sips.....	64
Figure III.B.20 :	représentation graphique de la relation de Van'tHoff sur	66
Figure III.B.21 :	Effet de la force ionique sur l'isotherme d'adsorption de BS sur CSHCl	67
Figure III.B.22 :	Effet de la force ionique sur l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH	68
Figure III.B.23 :	Effet de NaCl sur l'isotherme d'adsorption de BS sur CSHCl.....	69
Figure III.B.24 :	Effet de NaCl sur l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH	69
Figure III.C.1:	Effet du pH sur l'adsorption de l'EV sur CSHCl et sur CSKOH.....	72

Figure III.C.2:	Cinétique d'adsorption de l'éthyle violet (EV) sur CSHCl	73
Figure III.C.3:	Cinétique d'adsorption de l'éthyle violet (EV) sur CSKOH	73
Figure III.C.4 :	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption d'EV sur CSHCl, modèle du pseudo-premier-ordre.....	74
Figure III.C.5 :	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption d'EV sur CSKOH, modèle du pseudo-premier-ordre.....	74
Figure III .C.6:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSHCl, Modèle du pseudo-second-ordre.....	75
Figure III .C.7:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSKOH, Modèle du pseudo-second-ordre.....	75
Figure III .C.8:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle d'Elovich.....	76
Figure III .C.9:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle d'Elovich.....	76
Figure III .C.10:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle de diffusion intra particulaire.....	77
Figure III .C.11:	Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSKOH. Modèle de diffusion intra particulaire.....	78
Figure III.C.12:	Isothermes d'adsorption de l'EV sur CSHCl.....	81
Figure III.C.13 :	Isothermes d'adsorption du l'Ev sur CSKOH.....	82
Figure III.C.14 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle de Langmuir.....	82
Figure III.C.15 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSKOH. Modèle de Langmuir.....	83
Figure III.C.16 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle de Freundlich.....	83
Figure III.C.17 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSKOH. Modèle de Freundlich.....	84
Figure III.C.18 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle de Sips.....	84
Figure III.C.19 :	Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSKOH. Modèle de Sips.....	85

Figure III.C.20 :	Effet de températures sur l'adsorption de l'EV sur la CSHCl.....	87
Figure III.C.21 :	effet de température sur l'adsorption du l'EV sur la CSKOH	87
Figure III.C.22 :	représentation graphique de la relation de Van'tHoff sur.....	88
Figure III.C.23:	Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'éthyle violet.....	89

Liste des Tableaux

Tableau I.1:	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	10
Tableau I.2 :	Norme algérienne des rejets d'effluents.....	18
Tableau II.1 :	Propriétés de l'éthyle violet	29
Tableau II.2:	Propriétés physico-chimiques du biebrich scarlet(BS).....	30
Tableau III. A.1:	détermination des fonctions de surface.....	49
Tableau III.B.1:	Paramètres du modèle de diffusion Intra particulaire et du Elovich de l'adsorption du BS sur les deux supports (CSHCl , CSKOH).....	58
Tableau III.B.2 :	Paramètres des modèles de cinétique de l'adsorption du BS sur les deux supports (CSHCl, CSKOH)	59
Tableau III.B.3:	Paramètres des modèle des 'isothermes Langmuir, Freundlich et Sips de l'adsorption du BS sur les deux supports (CSHCl, CSKOH).....	65
Tableau III .B.4:	Paramètres thermodynamiques obtenus à partir de l'équation de Van'tHoff.....	67
Tableau III.C.1:	Paramètres du modèle de diffusion Intra particulaire et du Elovich de l'adsorption du l'EV sur les deux supports (CSHCl, CSKOH).....	79
Tableau III.C.2 :	Paramètres des modèles de cinétique de l'adsorption du l'EV sur les deux supports (CSHCl, CSKOH).....	80
Tableau III.C.3:	Paramètres des modèle des 'isothermes Langmuir, Freundlich et Sips de l'adsorption du l'EV sur les deux supports (CSHCl, CSKOH)...	86
Tableau III.C.4 :	Paramètres thermodynamiques obtenus à partir de l'équation de Van'tHoff.....	89



Introduction générale

Introduction Générale

L'eau est un élément majeur du monde minéral et biologique et aussi le vecteur de la vie et de l'activité humaine. Ses sources sont diverses et de qualité variable, mais le choix d'une source particulière dépend de l'utilisation que l'on veut faire de l'eau.

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

Le premier responsable de cette pollution est l'industrialisation, car avec le développement technologique plusieurs produits chimiques sont fabriqués et peuvent se retrouver dans l'eau.

Ces pollutions chimiques ont des incidences plus ou moins graves sur la faune, la flore et les cours d'eau. Leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique [1].

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants [2].

Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux sont utilisées pour la débarrasser de ces contaminants. Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques [1].

L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparations des mélanges. Elle se manifeste, lorsqu'on met en contact un fluide et un solide par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide, et la phase fluide.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données [3].

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif principal de valoriser un déchet forestier algérien très abondant : de comprendre les mécanismes de son interaction, l'application dans le domaine de l'adsorption des colorants cationiques largement utilisés dans l'industrie de textile (le biebrich scarlet et l'éthyle violet).

Ce travail s'articule autour de trois chapitres:

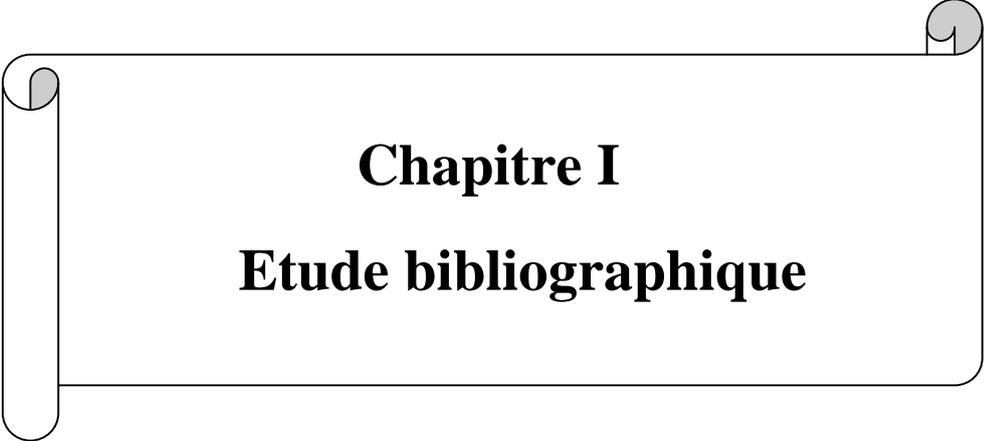
- Le premier chapitre de ce travail est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur la pollution de l'eau, les colorants, les différentes techniques de son traitement et les déchets forestier.
- Le deuxième chapitre de ce travail présente dans un premier lieu les différents traitements effectués pour la préparation des déchets forestiers. Dans un second temps, nous présentons la procédure expérimentale suivie ainsi que le matériel utilisé.
- Le troisième chapitre de ce travail est focalisé sur l'étude expérimentale de l'élimination du biebrich scarlet et l'éthyle violet sur les différents déchets forestier.
- En fin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux.

Objectif

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Ce procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchet forestier.

Dans ce contexte, notre objectif de ce travail été d'étudier la possibilité de participer aux efforts déployer dans l'épurer ces grandes quantités d'eau de rinçage des industries de textiles. Cette eau contaminées par des colorants synthétique, contenant des taux très importants est dans la plus part des cas déversées dans la nature. Afin d'éviter une dégradation continue de l'environnement.

Dans notre approche du problème, nous avons préparé un support organique donc un Biosorbant a base de fibre de caroube sauvage, qui servira dans pour la suite de notre étude.



Chapitre I
Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les eaux:

L'eau couvre les deux tiers de la terre dont elle a façonnée la surface. Déterminée le climat et conditionnée l'évolution. Elle représente une masse colossale de $1,5 \cdot 10^{15}$ KT, dont 97,4 % se trouve mobilisée dans les océans [4].

Les eaux superficielles des lacs et des cours d'eau représentent un des fractions accessibles aux besoins de l'homme. Depuis plusieurs décennies, de nombreux phénomènes liés à l'activité humaine tels que l'accoisement démographique, urbanisation et le développement industriel concourent à multiplier ces besoins et à compliquer la gestion des eaux [5].

La classification des eaux diffère d'une référence à une autre, quelques-unes les classifient suivant l'origine ; quelques auteurs parlent même des eaux de pluies, certains autres s'intéressent à l'utilisation des eaux.

I.1.2. Les différentes utilisations d'eau:

L'eau qu'elle soit douce saumâtre ou saline, constitue le facteur le plus important nécessaire au développement économique et sociale d'une région donne.

En effet les activités humaines utilisant de l'eau pour une multitude de fins en passant par l'usage résidentiel (boisson, cuisine, buanderie...) jusqu'au développement ressources aquatique (pisciculture.....).

La quantité d'eau et sa qualité sont fonction des besoins de l'utilisateur et des moyens disponibles pour obtenir la quantité désirée.

Plusieurs facteurs interviennent, parmi lesquels la population, le développement industriel et agricole, le climat et la capacité financières des institutions gouvernementales et autres [6].

I.1.2.1. Principaux usages d'eau:

Les principaux usages de l'eau peuvent être classés selon les secteurs suivants:

- Agriculture
- Industrie
- Agglomération urbaine

Chaque secteur nécessite une eau ayant des propriétés physiques et chimiques spécifiques.

Le diagramme montre les divers usages de l'eau pour certaines catégories.

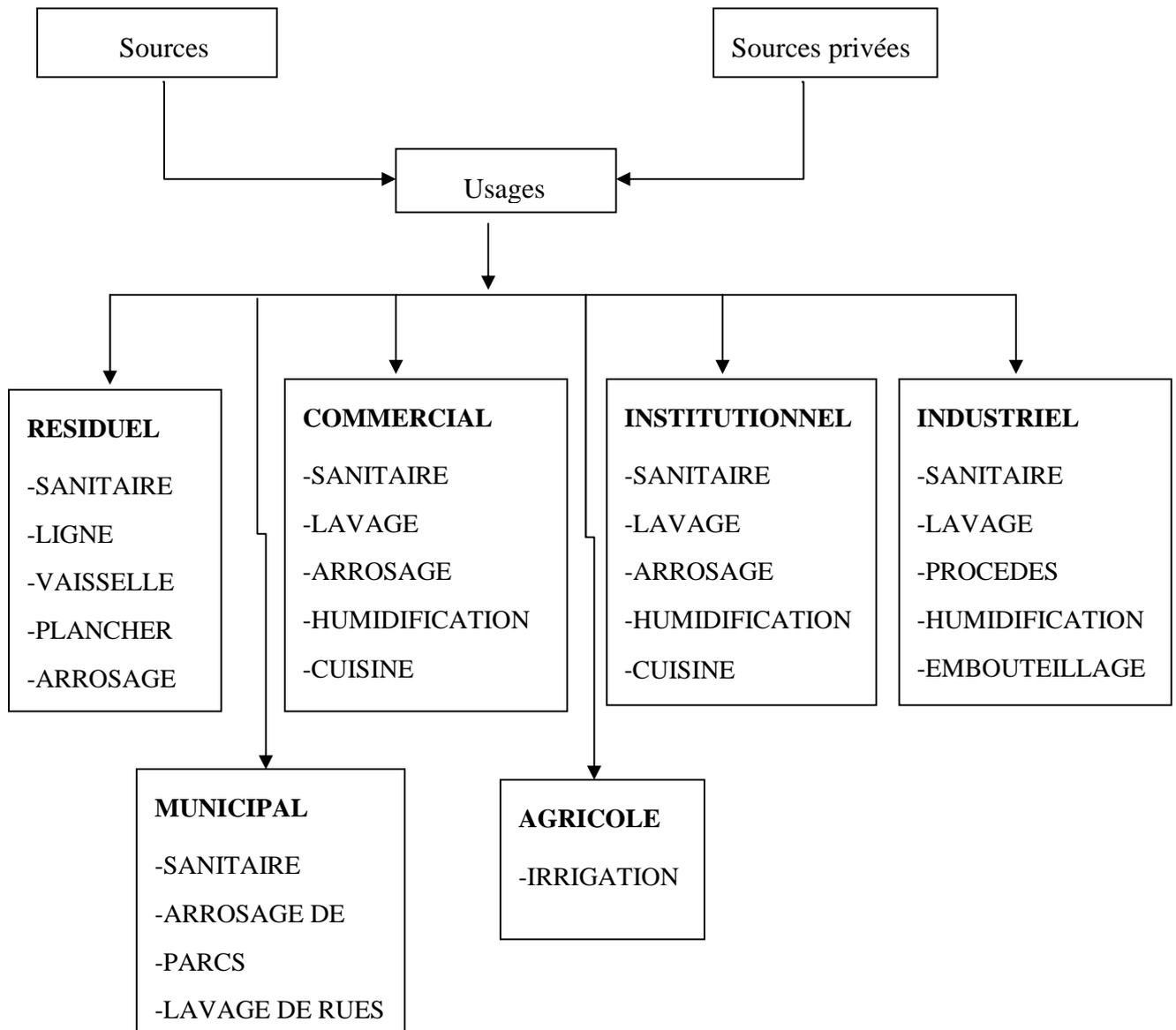


Figure I-1: usage de l'eau par catégorie [7].

a- Agricultures:

Dans les régions arides et semi-arides, l'eau pour l'irrigation est un facteur essentiel au développement agricole. Les demandes dans ce secteurs sont saisonnières, très fortes en été et moyennes ou faibles le restes de l'année.

La quantité de l'eau requise pour l'irrigation varie selon la nature de la récolte.

Il est important de note que 50 de l'irrigation dans les zones arides et semi-arides est utilisée sous formes d'évapotranspiration et d'eau dans le produit agricole.

Le reste de l'eau consommée s'infiltré dans le sol et constitue le flux de retour aux eaux souterraines et aux eaux de surfaces.

b- Industrie:

Les eaux dans se secteur servent aux procédés de fabrication et au refroidissement des équipements. La demande est variable selon le type de l'industrie et la capacité de production. Les eaux de refroidissement peuvent être, soit des eaux douces soit des eaux salines, elles sont généralement retournées aux sources et subissent très peu de pertes et de transformation de qualité.

Quant aux eaux de procédés, on estime que les pertes par évaporation et par inclusion dans les produits fabriqués sont inférieures a 10 , presque 90 des eaux de procédés subissent une détérioration de la qualité et constituent des eaux usées industrielles a caractère polluant.

Le retour de ces eaux usées aux sources sans traitement préalable crée de sérieux problèmes de pollution au milieu récepteur.

c- Agglomération urbaine:

Les agglomérations urbaines constituent des centres de fortes demandes et de fortes consommations d'eau douce de surface et d'eau douce souterraines.

L'eau est utilisée par les usages résidentiels et commerciaux pour la boisson, la cuisine, les besoins sanitaires, l'arrosage des plantes et des gazons. Les piscines publiques et privées.

Le lavage des rues, les incendies et divers activités municipales comme les parcs. (Figure I-2).

Bien que l'eau pour la boisson est essentielle à notre bien-être, elle représente seulement 07 de la quantité d'eau douce retirée de la source.

La consommation d'eau dans les agglomérations urbaines varie continuellement d'une journée à une autre et d'une saison à une autre compte tenu des divers usages.

La figure suivant montre un cycle schématisé et simplifié de l'eau dans une zone urbaine.

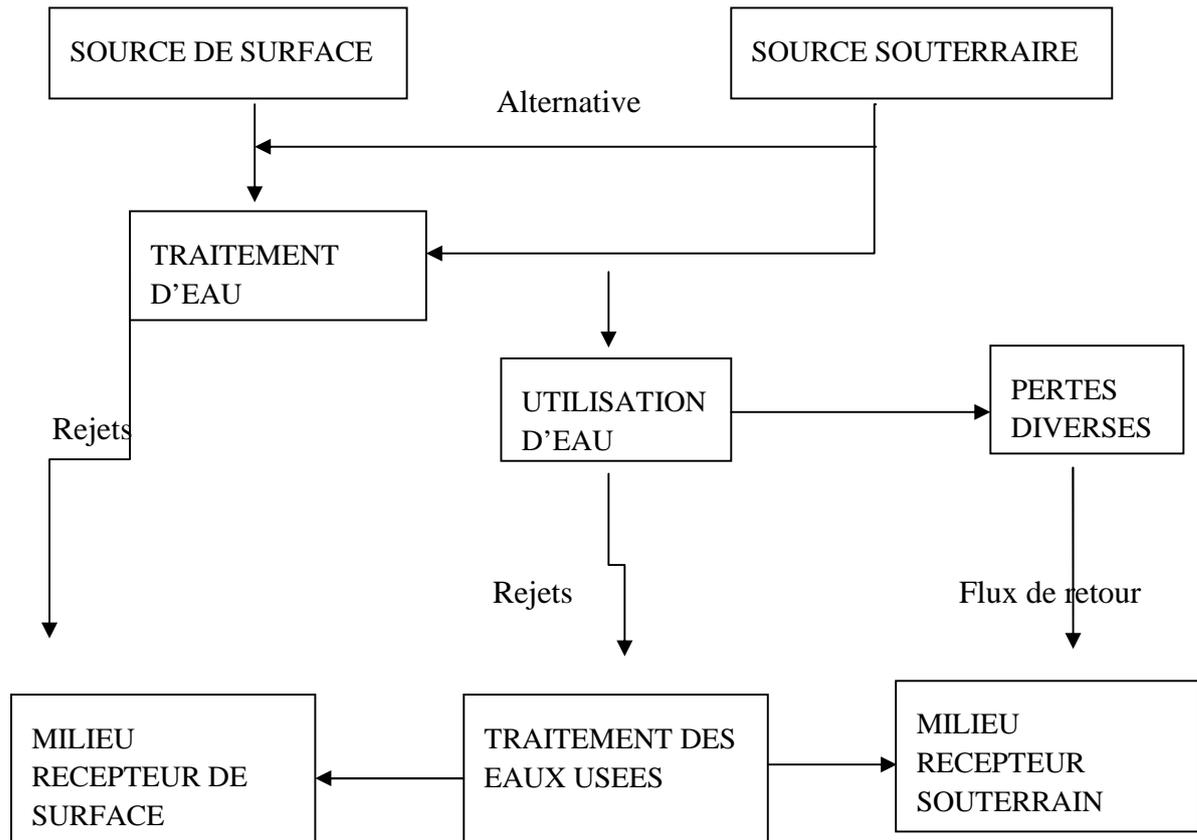


Figure I-2: cycle d'eau dans une agglomération urbaine

I.1.3. Pollution des eaux:

I.1.3.1. Nature et importance de la pollution des eaux:

Le problème de la pollution est sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la crise globale de l'environnement. En effet à la différence de divers phénomènes de pollution qui ne constituent qu'une menace potentielle susceptible d'affecter à l'avenir les activités humaines. La crise de l'eau sévit déjà depuis longtemps et avec une gravité sans cesse accrue affectant aussi bien les pays industrialisés que ceux du tiers monde.

La pollution des eaux se traduit par des effets très spécifiques dus aux particularités écologiques propres aux milieux aquatiques. L'eau est capable de dissoudre peu, mais souvent avec facilité, la plupart des substances chimiques minérales ou organiques de plus elle met en suspension les matières insolubles et les déchets solides de sorte que, tout polluant de l'eau va se trouver entraîné par le jeu du cycle hydrologique fort loin en aval de la source de contamination.

A l'opposé comme les gaz, entre autres l'oxygène est un élément indispensable à la respiration des animaux sont peu solubles dans l'eau, les milieux aquatiques sont pauvres en oxygène dissous. Leur pollution par des matières organiques fermentescibles grosses consommatrices d'oxygènes dissous pour leur biodégradation va donc se traduire rapidement par des eaux ainsi polluées.

Les conséquences s'avèrent catastrophiques pour leur faune qui sera asphyxiée lors des périodes les plus défavorables, en particulier en été au moment où leur teneur en oxygène est naturellement la plus faible.

Une autre particularité des habitats aquatiques résulte de la forte chaleur spécifique de l'eau qui leur confère une grande inertie thermique, en conséquence les variations de température des biotopes lacustres ou des cours d'eau, a fortiori des mers, sont beaucoup plus faibles qu'en milieu terrestre. Il en résulte que les poissons et autres organismes aquatiques sont beaucoup plus sensibles à une variation rapide même de faible amplitude de la température des eaux où ils vivent d'une pollution thermique des eaux due au rejet d'eaux chaudes par des centrales électriques ou des chaufferies industrielles [8].

Les matières en suspension, les matières colorantes, par exemple les produits évacués par les industries, modifient la transparence, l'éclairement du milieu et ont un effet direct sur la flore. Les sels de métaux, dont l'exemple le plus connu est celui du chrome, ne créaient jusqu'à présent de soucis que dans les rivières, s'agissant le plus souvent de cas isolés. On se préoccupe aujourd'hui davantage de l'apparition de pollution due au mercure, au cadmium, au plomb. Le mercure organique est un toxique violent qui se combine dans l'organisme aux sensuels et finalement la mort. Le cadmium utilisé en galvanoplastie est dangereux à partir de 1 ppm dans l'organisme humain [9].

L'épuration naturelle (autoépuration) est due soit à des phénomènes physicochimiques (filtration, oxydation, adsorption sur des particules) soit à des organismes qui vivent dans le milieu (bactéries, protozoaires, algues, plantes etc.).

I.2. Généralités sur les colorants :

I.2.1 Historique des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués pratiquement dans toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textiles. 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). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [10]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [11] (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Tunisie s'élève à 2 646 tonnes/an, la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1 622 tonnes/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³/jour.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colleur Index [12] sous 40 000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : Cl Acide Orange 7).

I.2.2 Les colorants textiles :

I.2.2.1 Généralités :

Les colorants sont des substances organiques de synthèse appartenant à diverses familles, en particulier les diazoïques, les phtaléines et les dérivés du triphénylméthane il s'agit de substances régentées par les industries textiles et les officines de nettoyage des

vêtements. Ils sont peu ou pas biodégradables et résistent bien au traitement classique d'épuration. Ils créent surtout un certain nombre d'entre eaux mutagène et cancérigènes.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultante 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 sur les quels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytiques des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre et particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorant étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I-1). D'autres groupes d'atomes du chromogènes peuvent intensifier ou change la couleur due au chromophore se sont les groupes aux chromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système n) conjugués comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition.

Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après l'absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Capon, 1999).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons P ou N augmente est produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochromes donneurs d'électrons (amino, hydroxy, etc.) est placée 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 (Zhenyvang, 2000) [13].

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

Groupes Chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-N(CH 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

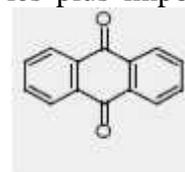
I.2.2.2 Classification des colorants textiles :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

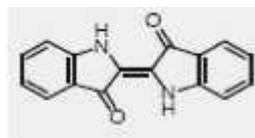
I.2.2.2.1 Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1).

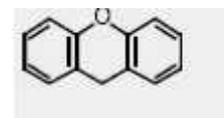
Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.



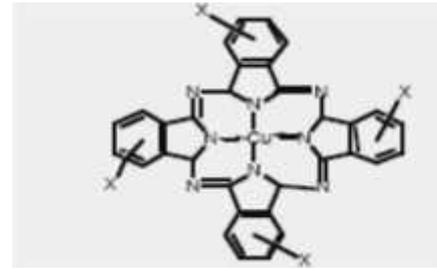
Les colorants indigo tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypo-chromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



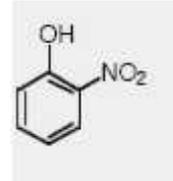
Les colorants xanthène, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



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



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).



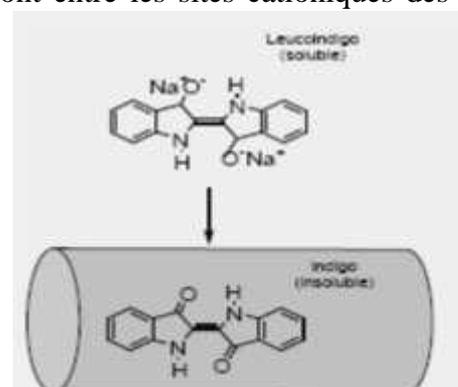
I.2.2.2 Classification tinctoriale :

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 (Encyclopaedia universalis, 2003).

Les colorants acides ou anioniques. Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes 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 groupes amino des fibres textiles.

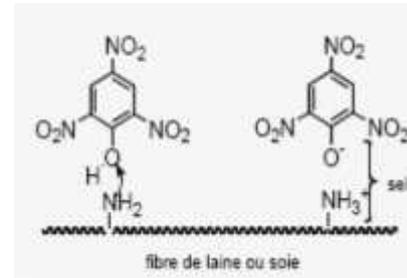
Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants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

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.

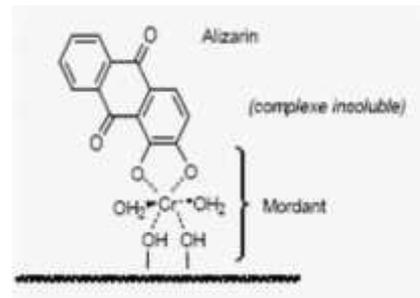


Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

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.



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.



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

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 [15,18].

I.2.3 les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont les substances organiques les plus couramment employées pour la coloration, ils contiennent tous une liaison azoïque au moins. Cette liaison azoïque peut par réduction donner les aromatiques correspondants. Pas tous les colorants azoïques ne sont dangereux, mais uniquement ceux qui sont solubles et qui peuvent se décomposer ou se couper pour donner l'une des 22 aminés cancérigènes. Un article textile teint avec un colorant à risque mal présente des solidités de teinture plutôt faibles. Ce qui peut entraîner, en cas de transpiration par exemple, un dégorgement du colorant sur la peau. Dans ce cas la liaison chimique azoïque est rompue et l'aminé aromatique ainsi libéré est assimilé par l'intervention des azoréductases (enzymes dégradant l'aminé) va se concentrer dans la vessie et provoquer ainsi un risque de cancer.

La plupart des pigments azoïques ne sont pas concernés dès lorsqu'ils sont quasiment insolubles et ne peuvent pas se couper dans les conditions normales.

Les colorants azoïques sont très efficaces pour la coloration de toutes sortes d'articles tels que certains gants, sacs, chaussures, etc.

Les dangers de certains colorants azoïques ayant été avérés, ceux-ci ont été dans une large mesure remplacés par d'autres colorants malgré le fait que ses produits de substitution soient souvent plus coûteux. Ce remplacement s'est fait à grande échelle dans UE mais a moins grande échelle dans d'autre pays [16].

I.2.3.1 Historique :

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est PETER GRIESS qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (DEPA, 2001 ; Bauer et al. 2001) que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant nonioniques 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 (Bauer et al, 2001). Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants aux biodégradations (Pagga et Brown, 1986) [14].

I.2.3.2 Propriétés physico-chimiques :

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$).

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que

la multiplication des groupes azoïques, aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

Les substituant fixés sur les noyaux aromatiques ont une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électron ce qui favorise les attaques électrophiles.

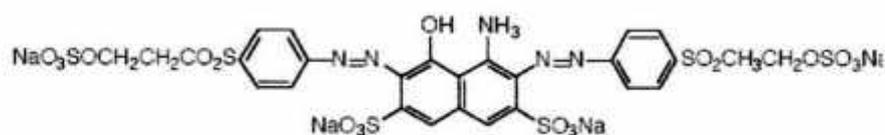


Figure I-3: Colorant diazoïque dissymétrique [17].

I.2.4 Toxicité des colorants :

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet muta génique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

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 plus 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 rat a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250mgkg^{-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. [19]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer: 1,4 phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidinesubstitués comme o-toluidine (Fig.I-2)[20].

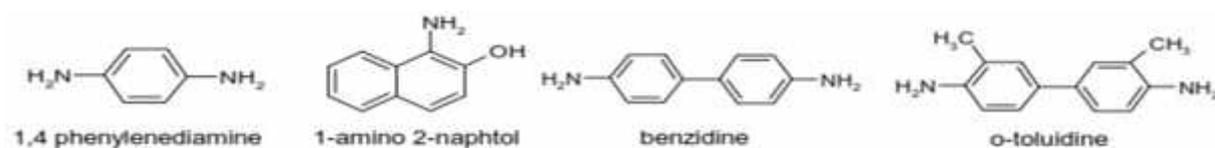


Figure I-4: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

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(-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité.

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique 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 colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.2.4.1 Toxicité sur la santé humaine:

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélitede rouge) [21].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie: ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [22].

D'autres recherches ont signalé que le tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs: digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer.

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années.

I.2.4.2 Toxicité sur les milieux aquatiques:

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques.

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [23].
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que: l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse.

I.2.4.3 Toxicité sur les poissons:

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement par ce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi par ce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme.

Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1mg/l, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane. Le colorant noir de luxanthol G utilisé pour la teinture de la viscosse, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75 mg/l [23]. Par contre, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à 100mg/l[24]

I.2.5 Législation sur l'environnement :

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le tableau I-3 précise les limites réglementaires de ces rejets.

Tableau I-2 : Norme algérienne des rejets d'effluents [25].

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES	
				ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	C°	30		35
PH	-	6,5-8,5		6-9
DBO ₅	mg /l	150		200
DCO		250		300
Matière décantable		0,4		0,5
Matière non dissoute		30		40
Oxydabilité		100		120
Permanganate		20		25

Face à ce problème de pollution, des pratiques environnementales courantes dans les entreprises du secteur textile algérien ont été implantés visant la prévention de la pollution : 10% des entreprises réutilisent les bains de finissage, 5% possèdent des laboratoires automatiques de couleurs, 40% appliquent des systèmes de prévention de la génération des produits périmés et 50% pratiquent un entretien préventif de leurs installations [26].

I.3 Généralités sur L'adsorption

I.3.1 Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [27]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [28].

I.3.2 Les types d'adsorption :

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption

I.3.2.1 La physisorption :

La physisorption est une interaction physique. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 KJ/mol. Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne réclame pas le franchissement d'une barrière énergétique. On distingue différents types d'interactions :

- interactions ioniques dites de Gouy-Chapman
- forces associées aux interactions entre des dipôles permanents (Forces de Keesom) ou interaction entre dipôles permanents et dipôles induits (forces de Debye)
- forces de dispersion de London : l'interaction tire son origine des fluctuations de densité électronique au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. Celui-ci entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule [29].

I.3.2.2 La chimisorption :

La chimisorption résulte de l'établissement d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant dont l'énergie de liaison est supérieure à 40 kJ/mol. Il y a formation de liaison de type covalente via les sites spécifiques de la surface comme c'est par exemple le cas pour le dioxyde de titane ou le charbon actif. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et d'établir la liaison covalente adsorbant/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur.

Les principales autres caractéristiques rencontrées dans le phénomène de chimisorption sont :

- 1) réaction irréversible, possédant une chaleur d'adsorption élevée, de l'ordre des énergies des liaisons chimiques,
- 2) l'équilibre s'établit lentement et dépend de la température. Quand celle-ci augmente l'équilibre est atteint plus rapidement,
- 3) les molécules adsorbées sont localisées sur la surface : l'adsorbât n'est plus libre de migrer. D'un point de vue thermodynamique, les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques [30].

I.3.3 Mécanisme et cinétique d'adsorption :

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 (Figure N°01) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

- 1) Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 2) Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3) 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) Adsorption proprement dite [31].

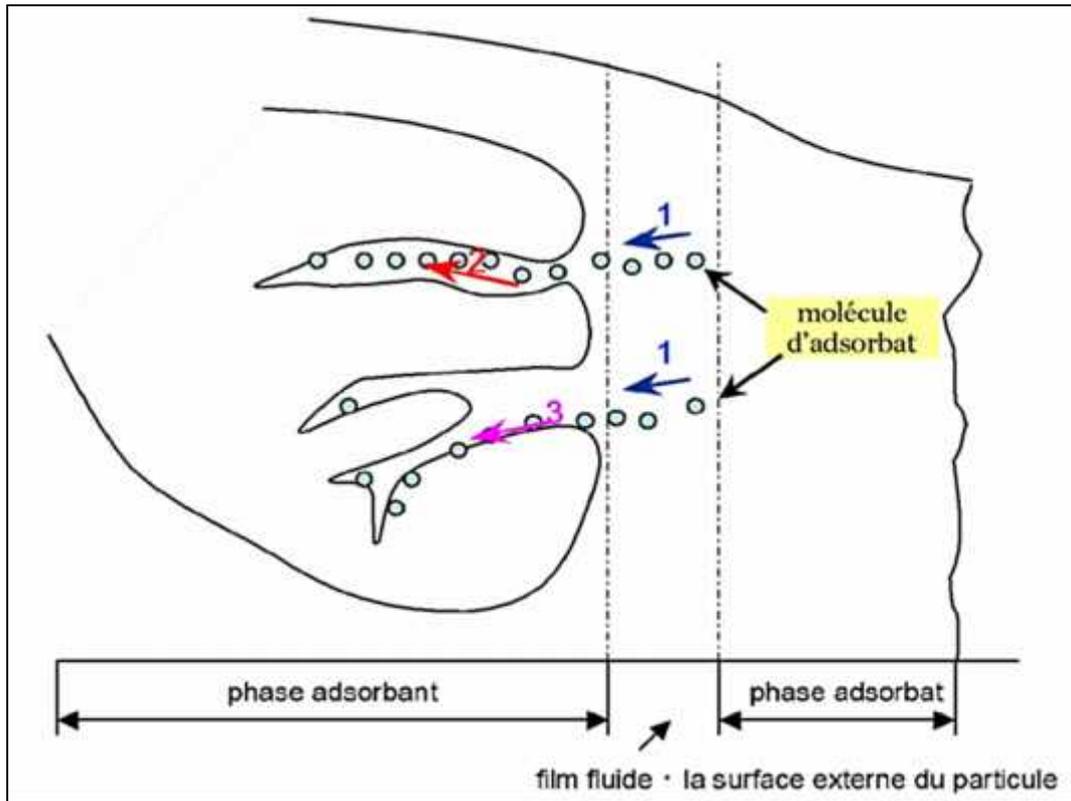


Figure I-5 : Mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain

I.3.4 Isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption est la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C du composé adsorbable, à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbant par masse de solide ou masse d'adsorbant par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbant en solution aqueuse et un. En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbant, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (C_e, Q_e) . Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller (1938) (d'où le nom de classification BET). La figure III.2.reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET.

La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

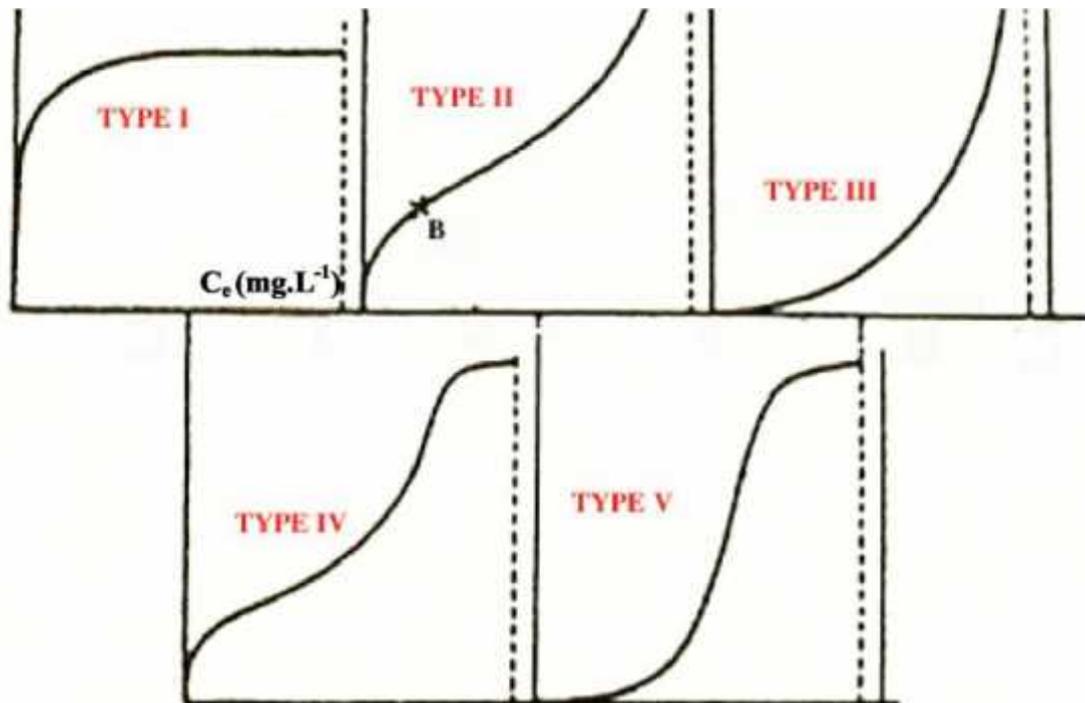


Figure I-6. Les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption [32]

I.4. Généralités sur les biosorbants

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [33].

I.4.1. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux

sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc.

Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [34].

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux [33].

I.4.2. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro – industriel.

I.4.2.1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales .Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques. Toute fois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture. [34].

I.4.2.2. Biosorbants d'origine agro- industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupement polyhydroxy-polyphénole, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants .Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écores et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en générale attribuée aux polymères qui les constituent par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [34].

I.4.3. Les principaux biosorbants

Il existe un grand nombre de biosorbants différents afin d'extraire les métaux lourds présents dans les eaux résiduelles. Cependant, seuls les biosorbants avec une grande capacité et sélectivité d'adsorption peuvent être considérés et utilisés dans un grand processus industriel.

Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : tourbe, sciure de bois, noix de coco, épis de palmier, noyaux d'olives, etc. [35].

I.4.4. Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physico-chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, est séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre.

Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides, des bases, des sels, des aldéhydes, des alcools, et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO_2 , etc. [33].

✓ Composés chimiques généralement utilisés

a. Acides: acide sulfurique (H_2SO_4), acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique (HNO_3), acide phosphorique (H_3PO_4), le sulfure d'hydrogène (H_2S), etc.

b. Bases: hydroxyde de sodium (NaOH), hydroxyde de potassium (KOH), hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), etc.

c. Sels : chlorure de calcium (CaCl_2), chlorure de sodium (NaCl), etc.

d. Aldéhydes: formaldéhyde (HCHO ou CH_2O), etc.

e. Alcools: éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), etc.

f. Gaz: gaz carbonique CO_2 , azote N_2 , vapeur d'eau, etc

I.5 Généralités sur les déchets

Selon la définition adaptée dans les conventions internationales, un déchet est une substance ou un objet dont le détenteur veut se débarrasser, ou dont il a l'obligation de se défaire en vertu des dispositions en vigueur [36]. Les déchets peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse, produits par les activités humaines notamment industrielles et/ou les phénomènes naturels (épuration volcanique, inondation, etc...). En général, ils sont classés en fonction de différents critères comme leur provenance, leur composition et leur toxicité. Actuellement, les déchets solides sont soit incinérés, soit traités et recyclés, soit mis en décharge après leur inertage. Pour les effluents liquides et gazeux, différents traitements physico-chimiques et/ou biologiques, ont été développés dans le cadre de leur dépollution afin de se conformer aux réglementations en vigueur [37].

I.5.1 Genre de déchets communs

- 1) Déchets inorganiques avec métaux dissous
- 2) Solvants et déchets contenant des solvants
- 3) Déchets liquides huileux
- 4) Déchets de peinture, vernis, colle, mastic et déchets d'imprimerie
- 5) Déchets de boues de fabrication, de préparation et du traitement des matériaux (métaux, verre, etc.)
- 6) Déchets d'usinage ou de traitements mécaniques ou thermiques
- 7) Résidus de cuisson, fusion, incinération
- 8) Déchets de synthèse et autres procédés de la chimie organique
- 9) Déchets inorganiques de traitements chimiques, liquides ou boueux
- 10) Déchets inorganiques solides de traitements chimiques
- 11) Déchets de l'épuration des eaux usées et du traitement de l'eau
- 12) Matériaux et appareils souillés
- 13) Refus de fabrication et déchets ainsi que objets, appareils et substances usés
- 14) Déchets de l'entretien des voies publiques [38]

I.5.2 Les déchets forestiers et agricoles

La mécanisation a permis d'augmenter les récoltes et par conséquent la qualité des déchets d'origine végétale. Cependant, la nature et l'homme ont développé différentes voies pour leur transformation, leur décomposition et leur valorisation. D'autre part, l'évolution démographique de l'humanité a provoqué une augmentation exponentielle des besoins alimentaires entraînant l'essor des industries agroalimentaires. Ces dernières engendrent de nouveaux types de déchets. Il s'agit des produits résultant de la transformation des matières premières en alimentation humaine. Dans le passé, les volumes produits n'étaient pas considérables et avaient un impact négligeable sur l'environnement. Actuellement, ces déchets sont produits de façon importante dans des espaces restreints et constituent de ce fait un danger potentiel pour l'écosystème [37].

I.5.3 Valorisation des déchets forestiers et agricoles

Les déchets forestiers et agricoles constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs [39] ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. D'un fa. On générale, les résidus agricoles et agroalimentaires sont utilisés pour l'alimentation animale voire humaine, comme amendement organique, comme source d'énergie, comme matériaux de constitution, etc. Cependant, il faut souligner qu'une grande partie de ces déchets n'est pas valorisée et souvent est abandonnée ou incinérée à l'air libre. Il semble donc intéressant de trouver de nouvelles voies pour promouvoir ces matériaux [37].

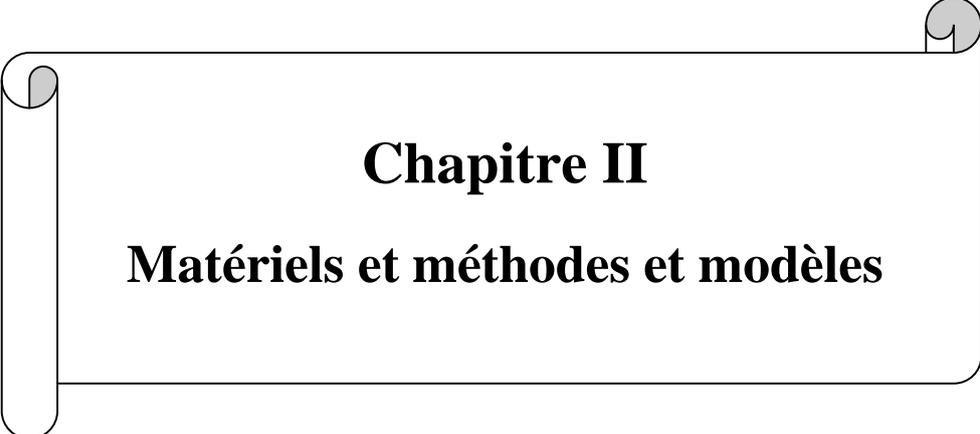
I.5.4 Aspect environnemental des déchets agricoles

La course à la productivité entraîne la pollution de l'environnement par les nitrates, les pesticides, etc. En effet, les déchets agricoles sont riches en matières organiques et leur rejet peut favoriser l'eutrophisation des cours d'eaux. Ainsi, les taux en nitrates et en phosphore sont déterminants dans l'eau de consommation. Les déchets agricoles, notamment les déchets d'élevage, contiennent des quantités importantes d'azote et de phosphore, qui peuvent contaminer les nappes phréatiques par l'eau de drainage. De plus, ils peuvent aussi dégrader la qualité de l'eau en augmentant sa teneur en COT, DCO. Le sol peut aussi être contaminé par la présence de certains métaux lourds dans les déchets agricoles suite à l'emploi de

composés organo-métalliques comme les pesticides, les insecticides, etc. Enfin, les odeurs nauséabondes constituent un problème pour les habitants proches de ces sources de déchets [40].

I.5.5 Composition chimique des déchets agricoles et forestiers

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc. Les composés minéraux (Ca, K, Mg, Na, Si, certains métaux lourds) représentent une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes. Les substances inorganiques constituent les cendres d'incinération. Du fait de la diversité des déchets des espèces végétales, il n'est pas possible de donner une composition chimique type pour les déchets végétaux [37].



Chapitre II

Matériels et méthodes et modèles

II .MATERIEL, METHODES ET MODELS :

II.1.Matériel :

II.1.1Introduction :

Dans cette partie nous mettrons en application l'adsorption du bieberich scarlet et l'éthyle violet sur les deux supports caroube sauvage traitée par l'acide chlorhydrique (CSHCl) et traitée par hydroxyde de potassium (CSKOH). Les matériaux utilisés dans l'adsorption du bieberich scarlet et l'éthyle violet sont caractérisés physiquement et chimiquement (point de charge nulle, fonctions de surface, IRTF). Les paramètres qui influent sur l'adsorption du bieberich scarlet et l'éthyle violet sur les produits utilisés, comme le temps de contact adsorbant-adsorbat, jusqu'à l'équilibre, l'effet du pH, l'effet de la température ont été étudiés. Enfin les isothermes d'adsorption ont été également établies et discutées en appliquant quelques modèles proposés dans la littérature.

II.1.2. produits utilisés :

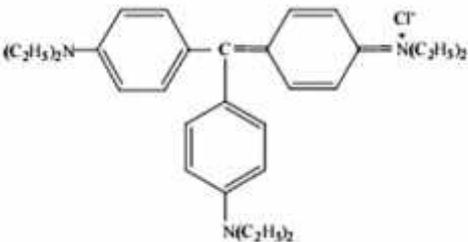
Pour la réalisation de ce travail, les colorants et les déchets naturels utilisés comme adsorbants sont comme suit :

❖ **Les colorants :**

- l'éthyle violet ($C_{31}H_{42}N_3$)

L'ensemble des propriétés de l'éthyle violet est récapitulé dans le tableau (II-1).

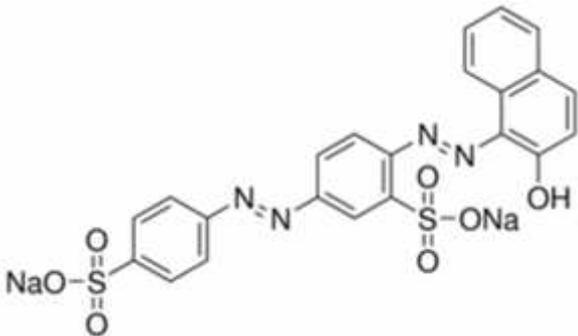
Tableau II.1 : Propriétés de l'éthyle violet [41]

Nom Usuel	Éthyle Violet
Nom chimique	Ethanaminium, N-(4-(bis (4-(diethylamino) phényle) méthylène)-2,5-cyclo hexadien-1-ylidine)-N- éthyle-, chlorure
Formule empirique	$C_{31}H_{42}ClN_3$
Structure	
Masse molaire	492.158 g
Densité	1.10
Classe	Triarylméthane
Ionisation	Basic
Absorption Maximale	596 nm
Visuel Transition	pH 0.1 - 3.5, jaune- bleu pH 3.5- 14, bleue- violet
Aspect	Solide vert violet foncé
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	9 g/l dans l'eau à 20 °C
Volatilité	Négligeable
Utilité	Textile

➤ biebrich scarlet ($C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$)

L'ensemble des propriétés de biebrich scarlet est récapitulé dans le tableau (II.2)

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques du biebrich scarlet(BS) [42]

Nom	Biebrich Scarlet(BS) ou CrocieneScarlet
Nom scientifique	Sodium 6-(2-hydroxynaphthylazo)-2,4'-azodibenzensulfona
Nom commercial	Acide Red 66
Nature	Colorant acide
max	507nm
Formule brut	$C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$
Mass molaire	556.5
Structure chimique	
Solubilité dans l'eau à 30°C, g/l	62
Point de fusion, °C	181-188

❖ **support** : caroube (déchet forestiers CS)

Le caroube sauvage est un arbre, sempervirent, qui peut atteindre 7 à 20 m de hauteur et une circonférence à la base du tronc de 2 à 3m (Figure II.1). Il a une écorce lisse et grise lorsque la plante est jeune ; et brune et rugueuse à l'âge adulte. Le caroubier peut vivre jusqu'à 200 ans (Figure II.2).



Figure II.1: L'arbre de la caroube sauvage



Figure II.2 : L'image de fruit de la caroube sauvage.

II.2.Méthodes :

II.2.1. Préparation de l'adsorbant :

Les caroubiers sauvages ont été bien lavés avec de l'eau distillée pour enlever la saleté et les impuretés solubles, puis ils ont été séchés à 70 °C pendant 24 h et broyés. La biomasse sèche a été broyée et passée à travers un tamis avec des mailles de 0.5mm de diamètre. La biomasse en poudre a été stockée dans un récipient en plastique hermétique jusqu'à utilisation pour l'analyse ainsi que pour des expériences d'adsorption.

▪ Traitement par HCl

L'adsorbant à base de poudre de caroubier sauvage modifié par l'acide chlorhydrique a été préparé par un mélange de 50 g de poudre de caroubier sauvage et de 500 mL d'une solution d'HCl de 0.5 M. Le mélange a été soumis à une agitation pendant 24 h, la poudre a été ensuite filtrée et lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Enfin, la poudre a été séchée dans un four durant toute la nuit à 70 °C, puis utilisée dans les tests d'adsorption et de caractérisation.

▪ Traitement par KOH

L'adsorbant à base de poudre de caroubier sauvage modifié par une base a été préparé par un mélange de 60 g de poudre de caroube sauvage dans 600 mL d'une solution de KOH de 0.5 M. Le mélange a été mis sous une agitation pendant 24 h, filtré puis lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Enfin, la poudre a été séchée dans un four durant toute la nuit à 70 °C, puis utilisée dans les tests d'adsorption et de caractérisation.

II.2.2 Détermination du point isoélectrique

Le point isoélectrique de l'adsorbant (pH_{pzc}) est le point pour lequel l'adsorbant possède un potentiel de charge nulle sur sa surface. La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants :

❖ Si le pH de la solution est inférieur à son pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ et l'adsorbant est attracteur d'entités négatives.

❖ Si le pH de la solution est supérieur à pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et l'adsorbant est attracteur d'entités négatives.

Pour déterminer expérimentalement le point isoélectrique des adsorbants, on met dans onze (11) erlens 50 ml d'eau distillée avec 50 mg d'adsorbant. Les différentes suspensions (eau + adsorbant), sont ajustées à des pH allant de 2 à 12 en ajoutant aux suspensions soit du HCl 0.1 M ou du NaOH 0.1 M.

Ces différents pH sont les pHs initiaux (pH_i) des suspensions. Les onze suspensions sont agitées pendant 24 heures. Ce temps écoulé, le pH final de chaque solution est mesuré (pH_f). Les expériences ont été répétées jusqu'à trois fois pour la reproductibilité des résultats. Tous les résultats seront donnés et discutés dans le chapitre « Résultats et discussion ».

III.2.3. Détermination des fonctions de surface :

II.2.3.1. Acidité de surface :

L'acidité de surface est estimée en mixant 500 mg d'adsorbant avec 50 mL de solution NaOH 0.5 M dans un erlen fermé. La suspension est agitée pendant 24 heures, filtrée et le reste de NaOH est titré avec une solution de HCl 0.5 M.

II.2.3.2. Basicité de surface :

La basicité de surface est déterminée en mixant 500 mg d'adsorbant avec 50 mL de solution HCl 0.5 M dans un erlen fermé. La suspension est agitée pendant 24 heures, filtrée et le reste de HCl est titré avec une solution de NaOH 0.5 M.

Les expériences ont été refaites trois fois pour l'obtention de résultats fiables. Tous les résultats obtenus sont donnés dans la partie suivante « Résultats et discussion ».

II.2.4. Spectroscopie infrarouge (IRTF) :

L'analyse IRTF, nous a permis de déterminer les groupes fonctionnels de surface. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR 8400S Shimadzu utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de nombre d'ondes allant de $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

II.2.5. Détermination de la teneur en humidité :

En pratique, tous les solides par leur contact permanent avec l'air ou par leur stockage, se charge d'une certaine humidité. En effet, les molécules d'eau diffusent dans le corps de la substance, se font piéger dans la structure, même à la surface du corps. La quantité d'eau retenue par un solide diffère d'un corps à un autre et dépend d'un certain nombre de paramètres.

Pour déterminer expérimentalement la teneur en humidité, on met dans un creuset 5g d'adsorbant et on le pèse. Ensuite on le met dans une étuve à 105°C pendant une heure. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur puis on le repese.

La formule suivante permet le calcul du taux d'humidité relatif de la caroube sauvage.

$$H\% = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} * 100 \quad (1)$$

P_1 : Le poids du creuset remplis avant séchage en (g).

P_2 : Le poids du creuset rempli après séchage en (g).

Après calcul, on a trouvé :

$$P_1 = 66.880g$$

$$P_2 = 66.734g$$

Donc la teneur en humidité est égale à 0.217%.

II.2.6. Détermination de la teneur en cendre :

Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ.

Pour cette détermination expérimentale, on prend un échantillon de 1g de la caroube sauvage est séché à l'étuve pendant 12 heures puis placé dans un creuset de porcelaine. Ce creuset est introduit dans le four et on chauffe pendant une heure jusqu'à 550°C. Une fois que la carbonisation est terminée on laisse refroidir le four et on pèse le creuset. Le taux de cendre est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{cendre} = \frac{(P_1 - P_0)}{P_1} * 100 \quad (2)$$

P_1 : Le poids du creuset remplis avant carbonisation en (g).

P_0 : Le poids du creuset remplis après carbonisation en (g).

Après calcul on a trouvé :

$$P_1 = 62.639\text{g}$$

$$P_0 = 61.904\text{g}$$

Donc le pourcentage en cendre est égal à 1.173%.

II.2.7. Détermination de la densité apparente :

La densité apparente est la densité du solide sec, concernant l'ensemble fraction solide et pores. Elle est déterminée par la méthode suivante :

L'opération consiste à peser une éprouvette de 100ml vide, la remplir avec la caroube sauvage broyées en poudre jusqu'à 100ml puis, la repeser. La formule suivante permet le calcul de la densité apparente de la caroube sauvage :

$$D = \frac{(P_1 - P_0)}{100} \quad (3)$$

D'où :

P_0 : Le poids de l'éprouvette vide.

P_1 : Le poids de l'éprouvette remplie.

Après calcul, on a trouvé :

$$P_0 = 119.976\text{g}$$

$$P_1 = 148.015\text{g}$$

Donc la densité apparente est égale à 0.280g/ml.

II.2.8. Détermination de la porosité :

La porosité est une des propriétés essentielles des adsorbants. Elle est due à la présence de pores, de canaux et de cavités de différentes dimensions dans la structure des solides. La porosité influence la diffusion des molécules à l'intérieur du solide.

Pour déterminer expérimentalement la porosité d'adsorbant, on met dans une éprouvette de 10ml un volume du solide de masse M_1 on ajoute du méthanol M_2 jusqu'à atteindre le volume de 2ml dans l'éprouvette. La porosité () est déterminée par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_t} = \frac{\left\{ \left[\frac{(M_2 - M_1)}{\rho_{\text{méth}}} \right] - V_2 \right\}}{V_t} \quad (4)$$

Tel que :

M_2 : la masse de l'éprouvette remplie de solide (g).

M_1 : la masse de l'éprouvette remplie de solide et de méthanol (g).

V_2 : volume du méthanol absorbé par le solide.

V_t : volume total dans l'éprouvette.

$\rho_{\text{méth}}$: densité du méthanol.

Après calcul on a trouvé $\varepsilon = 0.87$.

II.2.9. Caractérisation des adsorbats :

II.2.9.1. Préparation des solutions :

Les solutions mères en l'éthyle violet (EV) et bieberich scarlet (BS) (500 mg/l) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage des deux colorants ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles par technique expérimentales.

II.2.9.2. Réactifs utilisés :

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche, dans diverses conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques suivantes :

- Hydroxyde de sodium..... NaOH
- Acide chlorhydrique..... HCl

II.2.10. Méthodologie expérimentale :

II.2.10.1. Démarche expérimentale :

En adsorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation de la solution en colorant.
- L'introduction du support (la caroube sauvage traité par HCl) dans l'erenmeyer.
- La mise en agitation à température ambiante.
- Les prélèvements effectués aux temps de réaction voulu à l'aide de centrifugeuse qui permet la séparation de la phase solide et liquide.
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/Visible.
- Le nettoyage de toute la verrerie, a été réalisé par un rinçage à l'eau distillée.

II.2. 11. Méthode d'analyse :

II.2.11.1. Analyse par spectrophotométrie UV/visible :

Les différentes concentrations des solutions initiales, les concentrations à l'équilibre ont été déterminées par analyse spectrophotométrie UV visible à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu Spectrophotomètre UV vis 1700 à la longueur d'onde maximum max.

- max de biebrich scarlet (BS) égale à 507nm.
- max de l'éthyle violet (EV) égale à 569nm.

Cette méthode permet de mesurer directement les densités optiques de chaque solution permettant l'accès aux différentes concentrations à l'aide des courbes d'étalonnage établie précédemment à différents pH (1,2, 3, 4, 5, 6, 7, 7.279, 8, 9, 10, 11, 12).

Il faut noter que la densité optique de chaque concentration utilisée, pour les équilibres ou la cinétique, est mesurée avant et après adsorption ainsi que son pH.

II .2.11.2. Etalonnage :

La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration donnée de laquelle nous préparons par dilutions successives une série des solutions de concentration bien déterminées à différents pH. Ces solutions sont analysées par spectroscopie UV-visible qui donne la variation de la densité optique en fonction des concentrations C_i (mg/L) des solutions aqueuses de BS.

Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation de 0.999, ces droites qui obéissent à la loi de **Béer-Lambert** serviront à déterminer les concentrations inconnues des solutions.

a- La loi de Béer- Lambert :

La proportion de la lumière incidente par le milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière. La loi de Lambert s'exprime par :

$$T=I/I_0 \quad (5)$$

Avec :

I_0 : intensité de la lumière incidente.

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur à I_0).

T : transmittance, souvent exprimée en %.

b- Loi de Béer :

L'adsorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu. Une combinaison de ces deux lois donne la relation entre l'absorbance A (ou densité optique) et la transmittance T .

$$A=\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) =\epsilon l C \quad (6)$$

Avec :

A : absorbance (sans unité).

ϵ : Coefficient d'absorption d'extinction molaire (L. mole⁻¹ .cm⁻¹).

C : la concentration molaire de l'espèce adsorbant (mol. L⁻¹).

l : la longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm).

II.2.12. Cinétique d'adsorption (Temps de contact) :

L'équilibre 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 conditions du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant 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.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées d'adsorbat choisies depuis sa mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, sur une plaque d'agitation avec une vitesse 250tr/min. La densité optique de la concentration de l'adsorbat choisie a été déterminée par spectrométrie UV Visible.

Les différents résultats obtenus tracés sous forme des courbes $Q_t=f(t)$.

II.2.13. Isothermes d'adsorptions :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans une partie de ce chapitre, nous intéresserons aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips.

Pour les expériences des isothermes d'adsorption, différentes concentrations de biebrich scarlet (BS) et l'éthyle violet (EV) (de 20 à 500 mg/l) et une quantité d'adsorbant de 50 mg ont été préparées dans 50 ml de solution au pH le plus favorable à l'adsorption. Les différentes suspensions sont ensuite placées sur une plaque d'agitation avec une vitesse 250tr/min. à une température constante au-delà du temps d'équilibre trouvé en cinétique d'adsorption. Par la suite le contenu des différents flacons est centrifugé et le surnageant est analysé par UV-visible à la longueur d'onde de biebrich scarlet (BS) (507 nm) et l'éthyle violet (EV) (596 nm). Les résultats obtenus sont représentés sous forme de Q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/L).

Ces expériences sont refaites à différentes températures (9, 25, 35 et $40 \pm 1^\circ\text{C}$).

Calcul des quantités adsorbées :

On calcule les quantités adsorbées, en utilisant les relations suivantes :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (7)$$

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (8)$$

Q_t (mg/g) : la quantité adsorbée en un temps t .

Q_e (mg/g) : la quantité adsorbée à l'équilibre.

C_0 : la concentration initiale de la solution de biebrih scarlet ou l'éthyle violet (mg/L).

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

C_t : la concentration résiduelle à un temps t (mg/L).

V : le volume de la solution de biebrih scarlet ou l'éthyle violet (50 mL pour toutes les expériences).

m : la masse de l'adsorbant (g).

On peut également évaluer les quantités adsorbées par $R\%$ qui est le pourcentage de biebrih scarlet ou l'éthyle violet défini par :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (9)$$

R : est le pourcentage de biebrih scarlet ou l'éthyle violet fixé sur la caroube sauvage.

C_0 : la concentration initiale de la solution de biebrih scarlet ou l'éthyle violet (mg/L).

C_e : la concentration résiduelle de la solution de biebrih scarlet ou l'éthyle violet à l'équilibre (mg/L).

II.2.14. Etude de l'effet des paramètres gouvernants l'adsorption :**II.2.14.1. L'effet du pH de la solution :**

Le pH de la solution est un facteur déterminant de l'adsorption. Suivant que la solution est acide ou basique le biebrih scarlet (BS) ou l'éthyle violet (EV) ne s'adsorbe pas de la même façon. L'influence du pH sur l'adsorption de biebrih scarlet (BS) ou l'éthyle violet (EV) sur l'adsorbant a été étudiée en faisant varier le pH de la solution de 2 à 11.

Dans un erlen de 50 ml, on prend 50 ml de solution de concentration 50 mg/L. Cette solution est ajustée au pH voulu on ajoutant quelques gouttes de HCl ou de NaOH, on ajoute 50 mg d'adsorbant puis on agite le mélange à 250 tr/min pendant 24 h. La solution est ensuite

centrifugée et le surnageant est analysé à l'UV vis. Le pH doit être mesuré au début et à la fin de l'expérience.

II.2.14.2. L'effet de la force ionique sur l'adsorption :

On prépare des solutions de biebrich scarlet ou l'éthyle violet avec une concentration en Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl de 0.1M et acide humique (50mg/l) à partir des quelles on prend 50ml on ajoute 50 mg d'adsorbant, l'adsorption est réalisée dans les mêmes conditions que l'isotherme (vitesse d'agitation et temps d'équilibre).

II.3 .les modèles :

II.3.1.les modèles cinétiques :

Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption. Ils permettent de modéliser les cinétiques de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ils permettent également de comprendre les phénomènes à l'interface entre l'adsorbant et les molécules de polluants en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption, tel que la réaction chimique, le contrôle de diffusion et le transfert de masse.

Les modèles utilisés dans ce travail sont :

- ✓ Le modèle de pseudo-premier-ordre.
- ✓ Le modèle de pseudo-second-ordre.
- ✓ Le modèle d'Elovich.
- ✓ Le modèle de la diffusion intra particulaire.

II.3.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) :

Ce modèle a été appliqué dans plusieurs systèmes liquide-solide, et notamment dans l'adsorption de composés organiques, de pesticides ou de colorant. C'est un modèle basé sur la composition des milieux. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant « t » est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, « Q_e » et la quantité « Q_t » adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre [43]. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (10)$$

Où : k_1 est la constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1}).

Q_t est la capacité d'adsorption au temps t (mg g^{-1}) et t le temps (min).

Après intégration avec les conditions initiales $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (11)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (12)$$

II .3.1.2. Le modèle du pseudo-second ordre :

Ce modèle a été appliqué dans l'adsorption de divers composés organiques, notamment dans l'adsorption de composés phénoliques. Contrairement au modèle du premier ordre, il est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption [43]. Le modèle du pseudo-second ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (13)$$

Où :

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption g/mg/min .

Q_t : quantité adsorbée au temps t en mg/g .

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g .

t : temps de contact en min.

$V = k_2 Q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en mg/g min .

Après intégration on obtient :

$$Q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 Q_e t + 1}\right) \quad (14)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_e Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (15)$$

II.3.1.3. Modèle d'Elovich :

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solide réelles sont énergétiquement hétérogènes [44].

L'équation qui représente ce modèle est donnée par l'expression suivant :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (16)$$

Tels que α est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min) et β est la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation, on suppose que $1 \ll t$ et en appliquant les conditions aux limites $Q_t = 0$ à $t = 0$ l'équation devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (17)$$

II .3.1.4. Modèle de la diffusion intra particulaire :

Les molécules de biebrich scarlet sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intra particulaire. Pour savoir si ce processus de diffusion existe dans le mécanisme d'adsorption de biebrich scarlet sur CSHCl et sur CSKOH, nous avons étudié la cinétique d'adsorption en utilisant le modèle de la diffusion intra particulaire de Weber et Morris [45] en utilisant l'équation suivante :

$$Q_t = C + k_p t^{1/2} \quad (18)$$

Où :

k_p : est la constante de la diffusion intra particulaire (mg/g min⁻¹)

C : est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. Elle représente l'épaisseur de la couche limite.

II.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

II.3.2.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- * L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- * chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- * l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées). Ce modèle est appliqué à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface du solide et quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante : [46]

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (19)$$

Avec :

Q_e : la quantité de l'adsorbat adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_e : la concentration massique ou molaire de l'adsorbat (g/l, mol/l) à l'équilibre

K_L : constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir (L/g, L/mol).

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} C_e} + \frac{1}{Q_{\max} K_L} \quad (20)$$

II.3.2.2. Modèle de Freundlich :

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée pour une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle est également appliquée lorsqu'il s'agit de corps dissous, elle se présente sous la forme

$$Q_e = K_F \cdot C^{1/n} \quad (21)$$

Où K_F et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (22)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$ (concentration initial en soluté) donne la capacité ultime d'adsorption dans le domaine de concentration étudiée.

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface [47].

II. 3.2.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) :

Le modèle de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) [48] permet de calculer la quantité maximale de remplissage des micropores et l'énergie caractéristique d'adsorption.

Le modèle de DRK est donné par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (23)$$

Où

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg / g).

β : Constante reliée à l'énergie d'adsorption ($\text{Kj}^2 / \text{mole}^2$).

q_m : Capacité de saturation théorique (mg/g).

ε : Potentiel Polanyi (kJ/mol).

Où :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (24)$$

R : Constante des gaz (8.314 J/mol.K).

T : Température absolue (K).

La forme linéaire est :

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (25)$$

II.3.2.4. Modèle de Sips :

C'est un modèle à trois paramètres empiriques. Il est décrit par la combinaison des équations de Freundlich et Langmuir. L'expression de l'isotherme de Sips est donnée par l'équation non linéaire suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(K_S C_e)^m}{1 + (K_S C_e)^m} \quad (26)$$

Où : Q_m , K_S et m sont les paramètres de Sips.

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

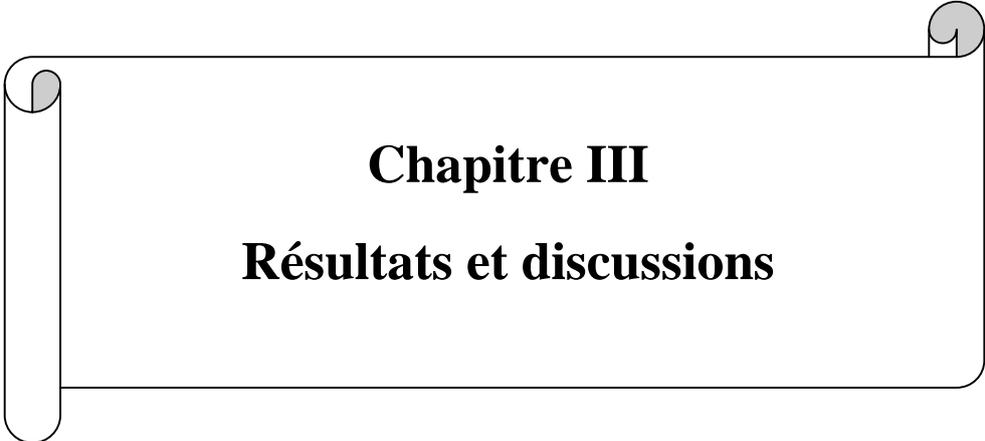
Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_S : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

m : paramètre d'hétérogénéité.

Quand $m=1$, l'équation de Sips est réduite à l'équation de Langmuir.

- Si $(K_S C_e)^m$ est beaucoup plus faible que 1, l'équation est très faible et tend vers l'équation de Freundlich.
- Par contre si $(K_S C_e)^m$ est beaucoup supérieur à 1, alors l'adsorption est très importante. [50]



Chapitre III
Résultats et discussions

III.1.Etalonnage

Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation proches de 0.999, ces droites serviront à déterminer les concentrations inconnues des solutions.

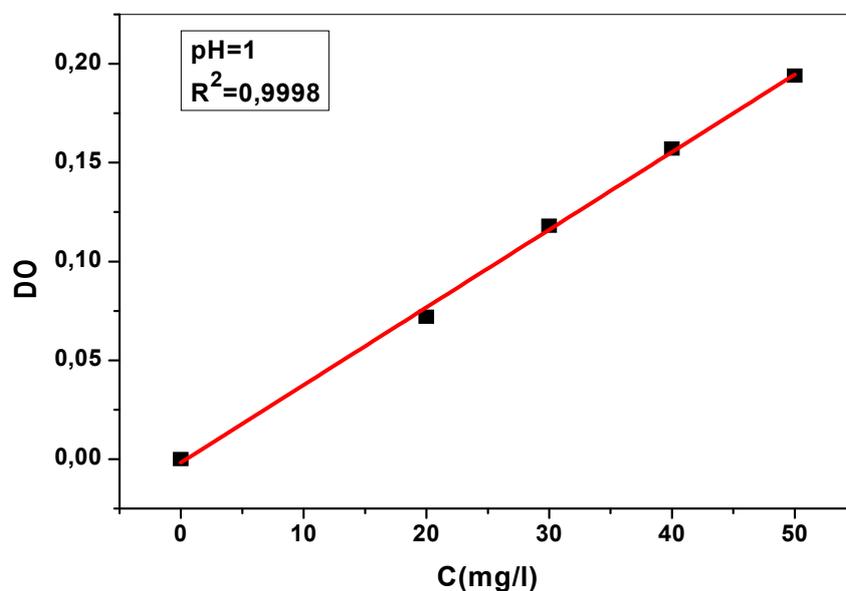


Figure III. 1. Représentation de courbe d'étalonnage de Biebrich Scarlet à pH=1.

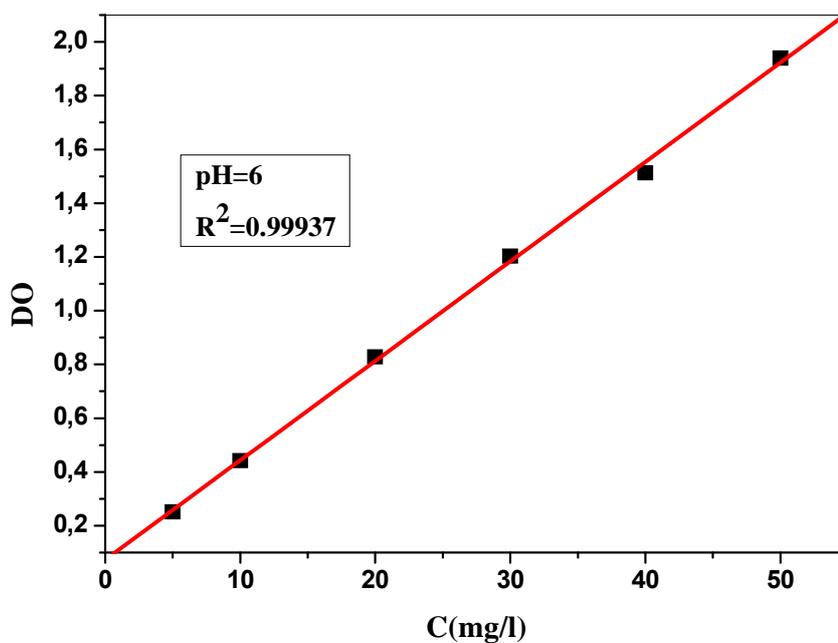


Figure III.2 : Représentation de courbe d'étalonnage de l'éthyle violet à pH=6.

A. Caractérisation d'adsorbant

Nous présenterons dans cette partie, les résultats expérimentaux de l'adsorption d'éthyle violet(EV) et biebrih scaelet(BS) par la caroube sauvage traitée par KOH(CSKOH) et traité par HCL(CSHCL).

III.1. Détermination du point isoélectrique

Le pH est un facteur très important pour déterminer les propriétés d'adsorption des adsorbants. Pour cette raison, il est important de connaître leur point isoélectrique. Nous rappelons quel point isoélectrique de l'adsorbant (pH_{pzc}) est le point pour lequel l'adsorbant possède un potentiel de charge nulle sur sa surface. La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charge de surface des adsorbants.

Pour déterminer le point isoélectrique ; la procédure a été déterminée dans la partie précédente (Matériels et méthodes), les résultats obtenus pour l'adsorbant sont tracé sous forme de pH_f en fonction de pH_i et sont représentés sur la figure III.A.1.

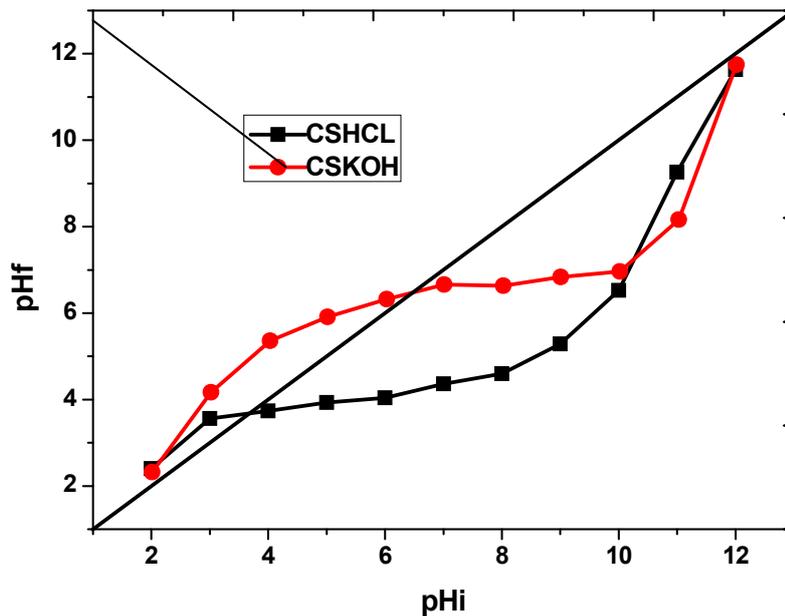


Figure III.A.1 : Détermination du pH de point isoélectrique.

Sur la figure III.A.1, la valeur du point isoélectrique est donnée par l'intersection de la droite de diagonale et la courbe $pH_f = f(pH_i)$. La valeur du point isoélectrique pour les deux supports sont de 3.73 pour caroube sauvage traité par HCL et de 6.5 pour celui traité par KOH. qui divise la surface des adsorbants en deux domaines :

Domaine des faibles valeurs de pH ($pH_i < pHPzc$), les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ . Les adsorbants dans ce domaine de pH sont plus attracteurs de composés chargés négativement

Domaine des fortes valeurs de pH initial ($pHPzc < pH_i$), les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution. Les adsorbants dans ce domaine de pH sont plus attracteurs de composés chargés positivement.

III.2. Détermination des fonctions de surface : Acidité et basicité de surface

Le nombre des groupes acides a été calculé en se basant sur le fait que NaOH neutralise les groupements carboxyliques lac toniques et phénoliques. Le nombre des sites basiques a été déterminé à partir de la quantité de l'HCl qui réagit avec les fonctions de surface.

Tableau III. A.1. détermination des fonctions de surface.

L'adsorbant	Acidité	Basicité	pHPzc
	(m éq g/g)	(m éq g/g)	
CSHCl	9.5	2.5	3.73
CSKOH	4	13	6.5

III.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbant. La figure III.A.2 montre une bande plus intense et large comprise entre 3300 et 3650 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools). Elle se manifeste à 3441 cm^{-1} pour les deux supports. La bande à 2928 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons C-H.

La bande aux alentours de 1735 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C=O des groupes quinone et carboxylate. A 1600 cm^{-1} est assignée à la bande de vibration de valence des liaisons C=C. une bande intense au voisinage de 1050 cm^{-1} correspond à la déformation des liaisons C-O des groupements alcools.

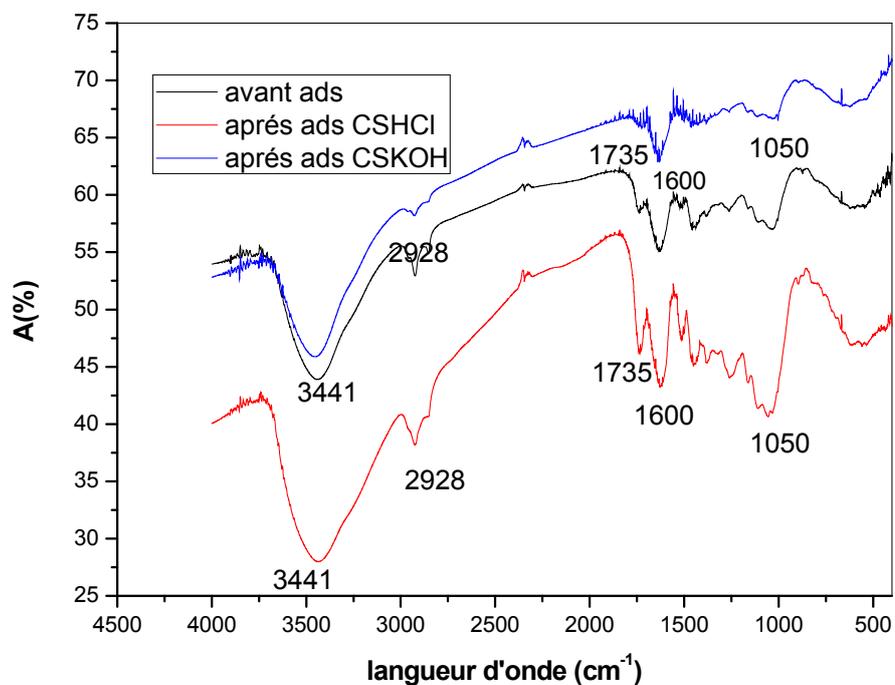


Figure III.A.2 : Spectre IRTF des échantillons : la caroube sauvage avant et après l'adsorption dans le domaine 4500-400 cm^{-1}

B. Etude de l'élimination de biebrich scarlet (BS) par caroube sauvage traité par HCl (CSHCl) et traité par KOH (CSKOH)

III.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption de BS sur le CSHCl et CSKOH. Pour cela, nous avons déterminé successivement:

- 1-Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation de support (adsorbant).
- 2-L'influence des paramètres tels que le pH, la concentration initiale du substrat, les sels et la température. Ce qui permettra de bien situer l'efficacité des deux supports par rapport à ces paramètres.
- 3- La cinétique d'adsorption qui nous permettra de déterminer d'une part, l'ordre de la cinétique de rétention de BS avec le CSHCl et le CSKOH et les constantes de vitesse et d'autre part, Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intra particulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption de BS.
- 4- Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Cependant dans notre étude nous nous intéresserons aux modèles théoriques de Langmuir, Freundlich, et de Sips.

III.2. Effet du pH de la solution :

L'influence de ce paramètre sur l'adsorption de BS a été étudiée expérimentalement, en ajustant les solutions aux valeurs désirées du pH par HCl (0.1 M) et NaOH (0.1 M), tout en gardant constantes : les concentrations en substrats (50 mg/L pour BS), et la vitesse d'agitation (250 tours/ minutes).

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, les points de charge nulle (pH_{pzc}) des adsorbants ont été déterminé (voir la partie A).

L'adsorption des colorants anioniques tels que BS est favorisée à $pH > pH_{pzc}$.

La quantité maximale adsorbée selon la figure III.B.1 se situe à $pH = 1$. On observe une diminution de la quantité adsorbée pour un pH naturel, puis une simple augmentation pour pH naturel à 10.00

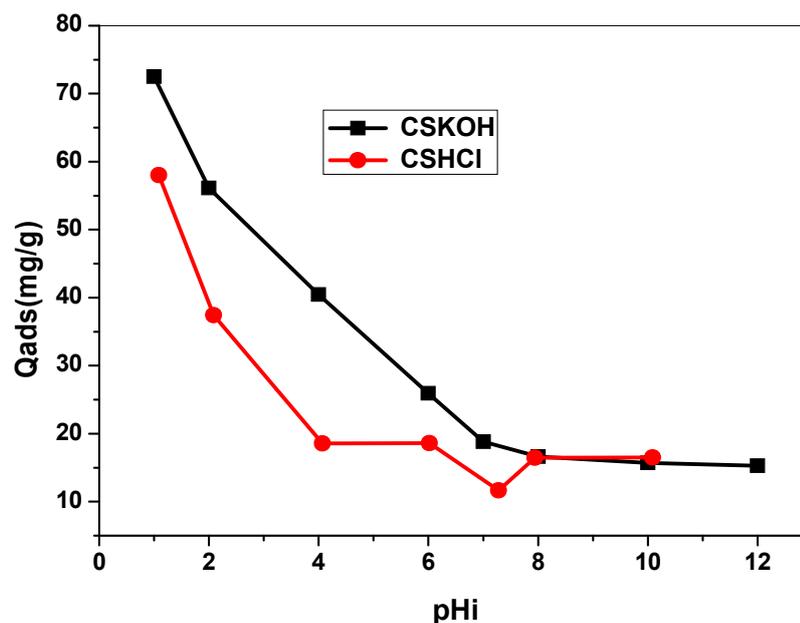


Figure III.B.1: Effet du pH sur l'adsorption de BS sur CSKOH et sur CSHCl

III.3. Effet du temps de contact :

L'objectif principal de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption et de déterminer la quantité adsorbée maximale de BS.

Pour les deux supports (CSHCl et CSKOH les figures III.B.2 et III.B.3) on remarque que l'équilibre est atteint au bout de deux heures, on remarque deux périodes, où l'interaction est rapide dans la première heure .Dans la deuxième période l'interaction devient lente car les sites sont saturés. Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre pour un pH= 1 sont de 36.2, 32.3, 30.2, 27.9, et 21.08 mg/g pour les concentrations 200, 100, 75, 50, 30 mg/L respectivement pour le premier support et de 95.204 ; 85.348 ; 77.209 ; 70.012, et 53.098 pour le deuxième support et pour les même concentration .

En outre, l'augmentation de la concentration initial du colorant conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée, les figures III.B.2 et III.B.3 montrent que la dégradation de la teinture (colorant) par l'adsorption sur CSHCl et CSKOH est rapide lors de la période initial de contact, mais ralentie avec le temps.

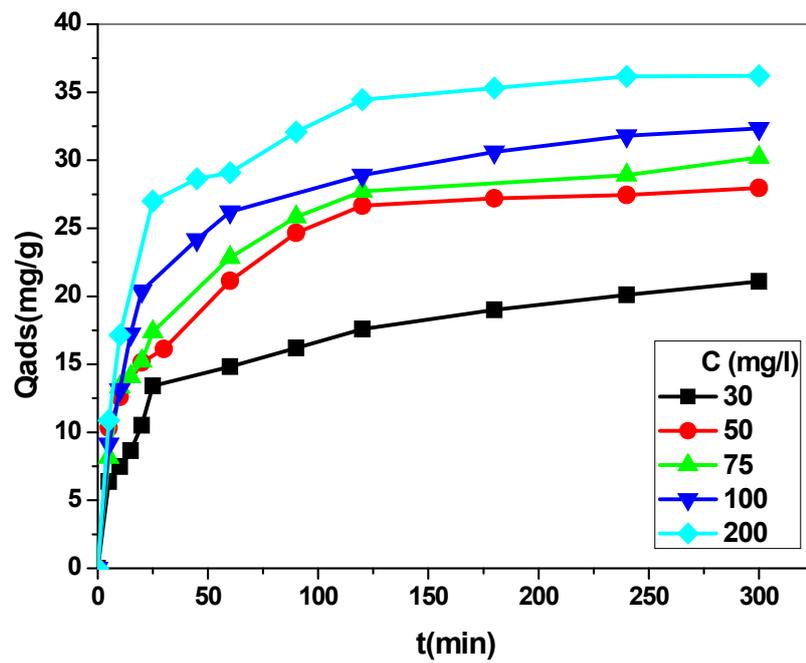


Figure III.B.2: Cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl

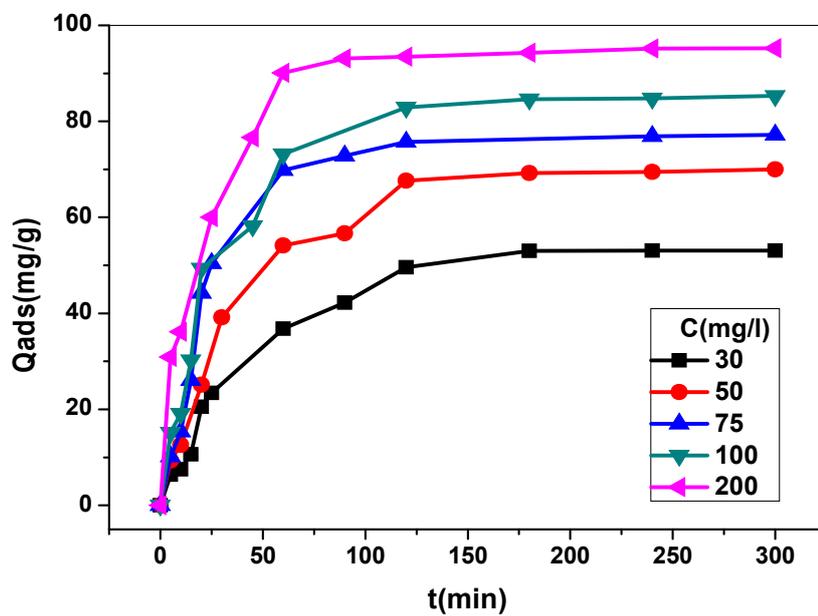


Figure III.B.3: Cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH

III.4. Modélisation de la cinétique :

III.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

En utilisant les équations 10, 11,12 décrites au deuxième chapitre on trace les courbes décrivant le modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl et sur CSKOH.

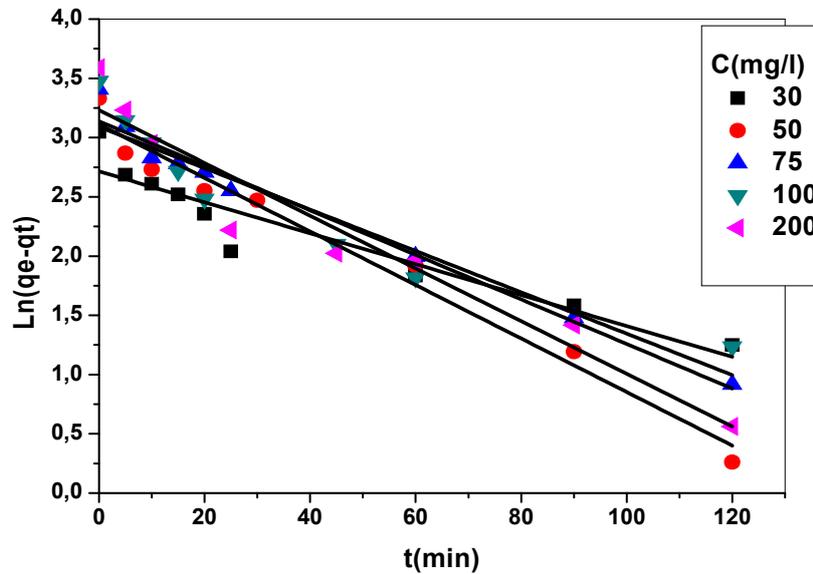


Figure III.B.4. : Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl, modèle du pseudo-premier-ordre.

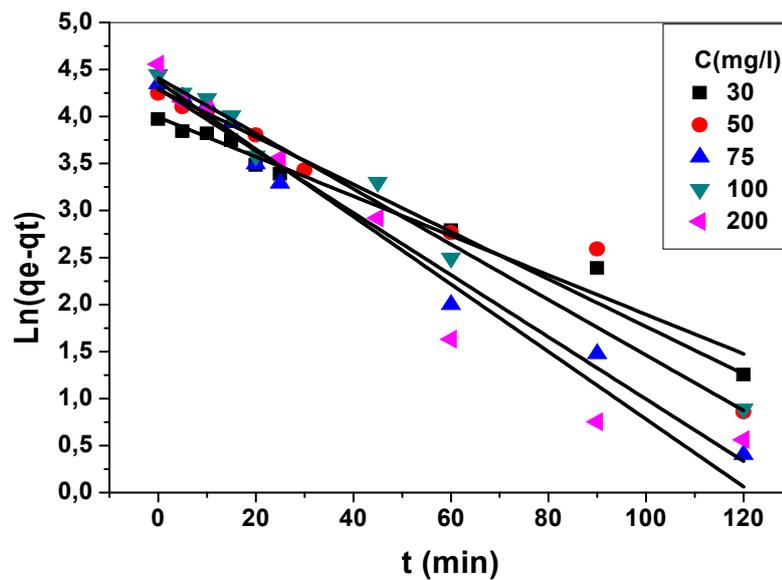


Figure III.B.5. : Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH, modèle du pseudo-premier-ordre.

III.4.2. Le modèle du pseudo-second ordre

Les équations 13, 14, et 15 de deuxième chapitre nous ont permis de tracer t/Q_t en fonction de t . On obtient une droite qui donne k_2 et Q_e .

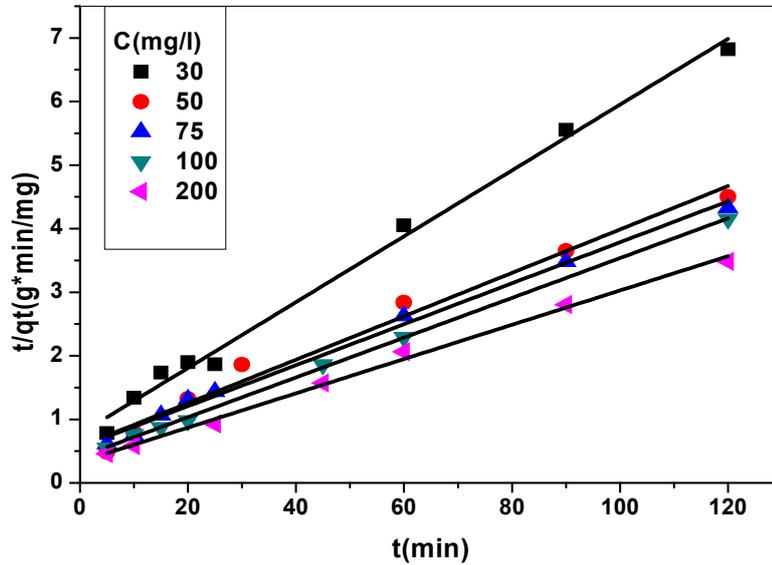


Figure III .B.6: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl, Modèle du pseudo-second-ordre .

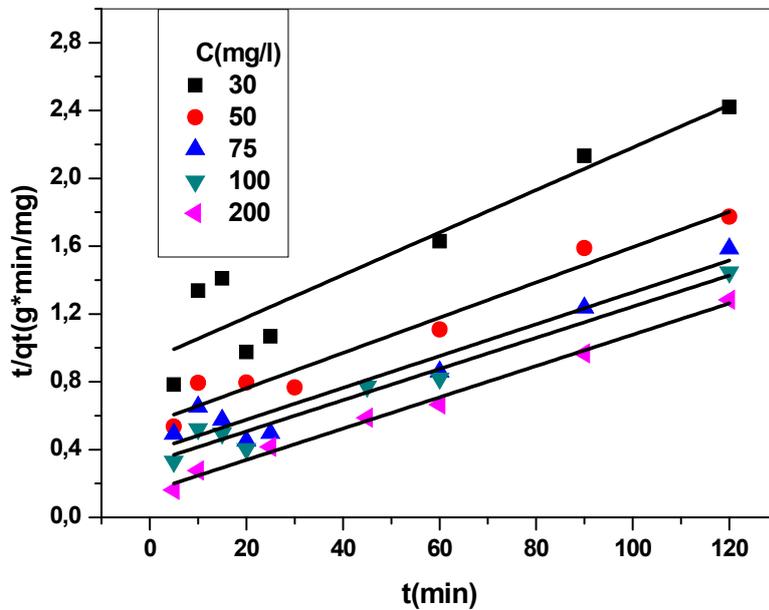


Figure III .B.7: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH, Modèle du pseudo-second-ordre.

III.4.3. Modèle d'Elovich

En se basant sur les équations 16 et 17 de deuxième chapitre on trace $Q_t = f(\ln t)$ par laquelle on détermine les valeurs de α et β .

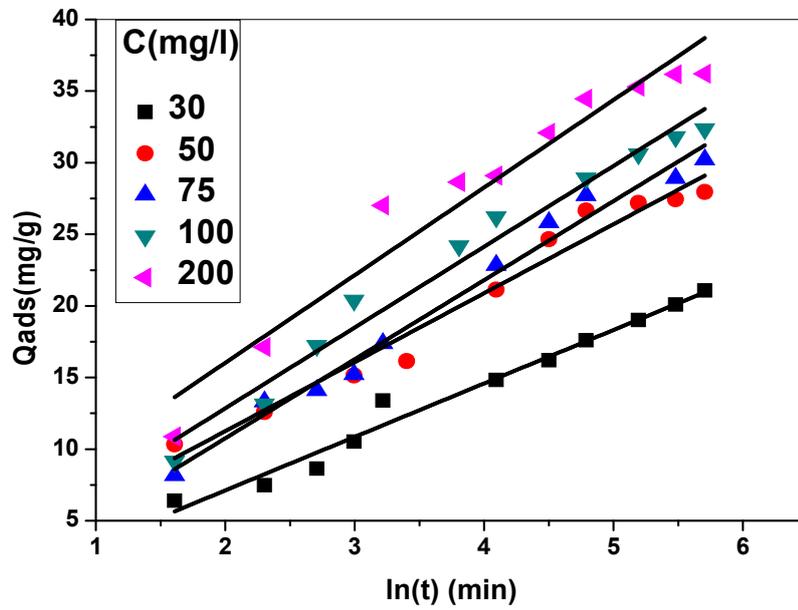


Figure III .B.8: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl. Modèle d'Elovich.

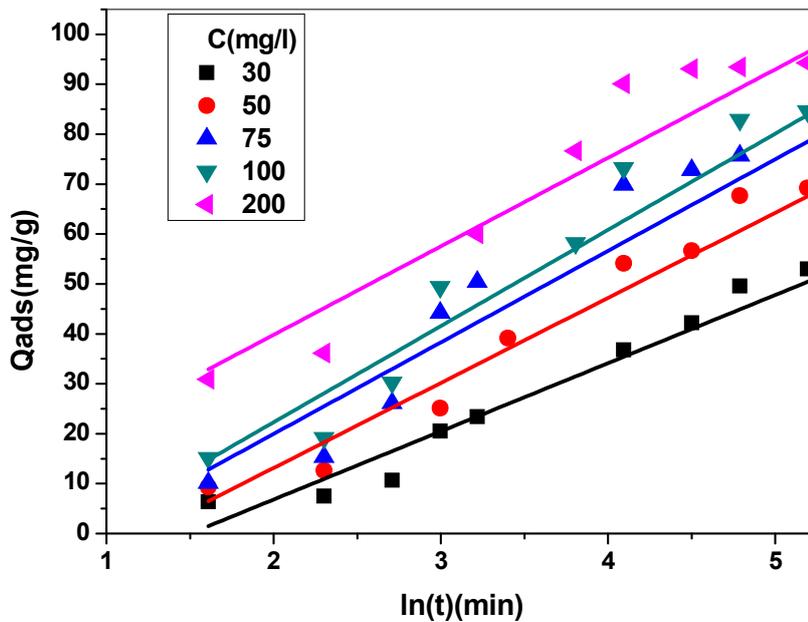


Figure III .B.9: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle d'Elovich.

III.4.4. Modèle de la diffusion intra particulaire

L'équation 18 de deuxième chapitre nous a permis de tracer Q_t en fonction de $t^{1/2}$ par laquelle on détermine la constante k_p et l'épaisseur de la couche limite C .

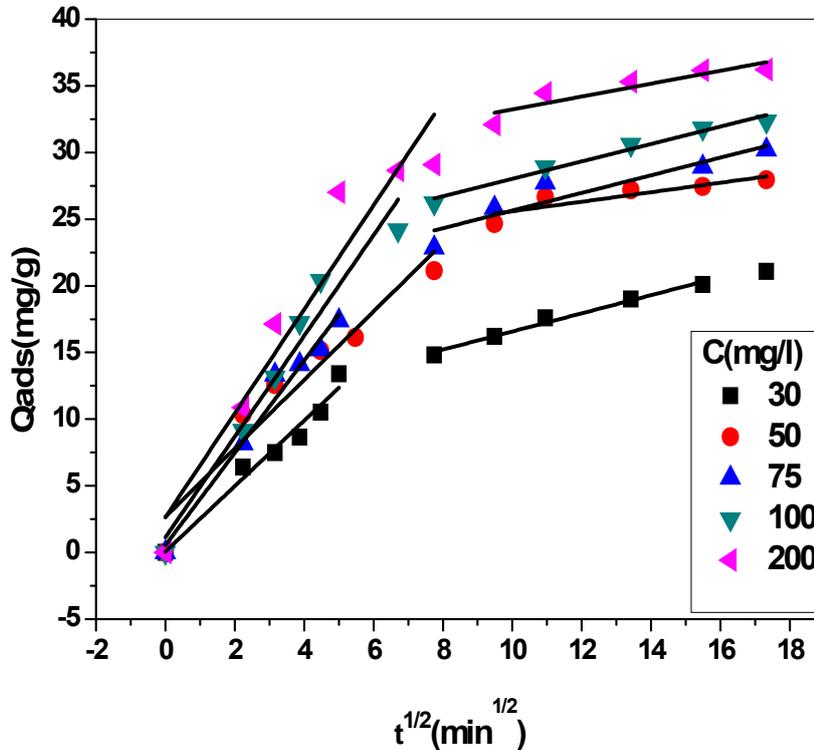


Figure III.B.10: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSHCl. Modèle de diffusion intra particulaire.

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures III.B.10 et III.B.11 et les constantes obtenues à partir des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées maximales théoriques et les coefficients de corrélation R^2 sont donnés sur les tableaux III.B.1 et III.B.2. Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le coefficient de corrélation. Plus ce coefficient est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

Donc On peut constater d'après le tableau III.B.1 que le modèle de pseudo second ordre permet de prédire les résultats expérimentaux mieux que les deux autres modèles et que le modèle pseudo premier ordre est le mieux adapté pour le tableau III.B.2. (Coefficient de corrélation proche de 1).

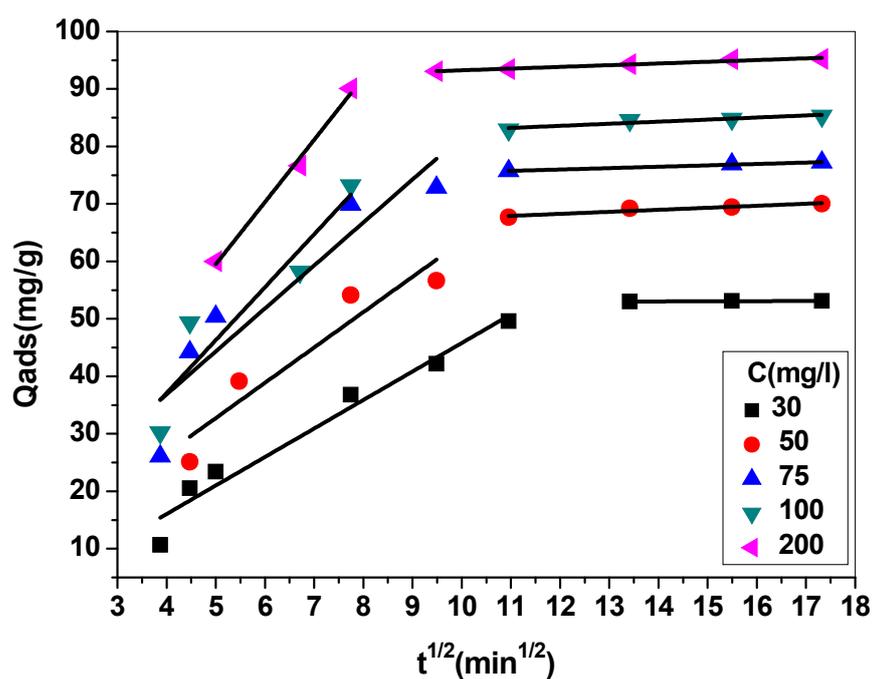


Figure III .B.11: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle de diffusion intra particulaire.

Tableau III.B.1: Paramètres du modèle de diffusion Intra particulaire et d'Elovich de l'adsorption du BS sur les deux supports (CSHCl, CSKOH)

Supports	C ₀ mg/l	Modèle d'Elovich		Modèle de diffusion intra particulaire						
		R ²	R ²	Etape1			Etape2			
				C	Kp	R ²	C	Kp	R ²	
CSHCl	30	3.404	0.267	0.977	0.062	2.457	0.962	10.16	0.642	0.991
	50	6.731	0.207	0.964	3.657	2.236	0.945	21.36	0.415	0.638
	75	5.239	0.181	0.981	2.765	2.632	0.947	22.04	0.454	0.676
	100	7.436	0.177	0.973	1.140	3.776	0.951	19.27	0.834	0.962
	200	11.34	0.163	0.943	1.292	4.512	0.945	23.53	0.865	0.831
CSKOH	30	3.044	0.073	0.963	3.044	4.959	0.9541	52.68	0.024	0.8487
	50	4.985	0.058	0.957	1.997	6.145	0.8486	64.04	0.351	0.8702
	75	7.369	0.054	0.890	6.941	7.477	0.8220	73.09	0.241	0.9829
	100	8.292	0.051	0.933	0.226	9.214	0.8245	79.24	0.361	0.8323
	200	22.66	0.056	0.895	5.308	10.83	0.9875	90.28	0.296	0.9519

Concernant le modèle de diffusion intra particulaire, on remarque qu'il y a deux à trois étapes différentes. La première étape représente la diffusion externe, C'est une étape très rapide, elle se produit lors du premier contact adsorbant-adsorbat. La deuxième étape est relative à la diffusion des molécules dans le solide. Généralement, c'est l'étape la plus longue, La troisième étape représente l'équilibre d'adsorption là où a lieu la réaction.

Tableau III.B.2 : Paramètres des modèles de cinétique de l'adsorption du BS sur les deux supports (CSHCl, CSKOH)

Supports	C_0	Q_{exp}	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	(mg/l)	(mg/g)	Q_e (mg/g)	K_1	R^2	Q_e (mg/g)	K_2	R^2
CSHCL	30	21.08	15.099	0.013	0.887	19.30	0.003	0.992
	50	27.95	22.455	0.022	0.973	29.29	0.002	0.979
	75	30.20	23.062	0.018	0.974	31.02	0.001	0.993
	100	32.34	21.992	0.017	0.878	31.32	0.002	0.999
	200	36.20	25.304	0.022	0.926	37.09	0.002	0.995
CSKOH	30	53.098	54.165	0.0210	0.9725	79.8	0.0001	0.8507
	50	70.012	72.820	0.0252	0.9348	96.15	0.0001	0.9537
	75	77.209	73.48	0.0330	0.9831	106.496	0.0002	0.9222
	100	85.348	82.271	0.0295	0.9842	108.695	0.0002	0.9594
	200	95.204	79.193	0.0359	0.9463	108.225	0.0005	0.9919

III.5. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Pour cela, il faut établir des corrélations plus appropriées des données expérimentales en isotherme d'adsorption.

La relation entre la quantité adsorbée du BS sur CSHCl et sur CSKOH et sa concentration dans une solution à l'équilibre à température constante est appelée isotherme d'absorption. Cette dernière est importante sur le plan théorique et pratique afin d'optimiser la conception d'un système d'adsorption pour l'élimination de BS par le matériau utilisé. Les résultats sont représentés sur les figures III.B.12. et III.B.13.

L'isotherme d'adsorption montre un (type I) selon la classification de BET, correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche.

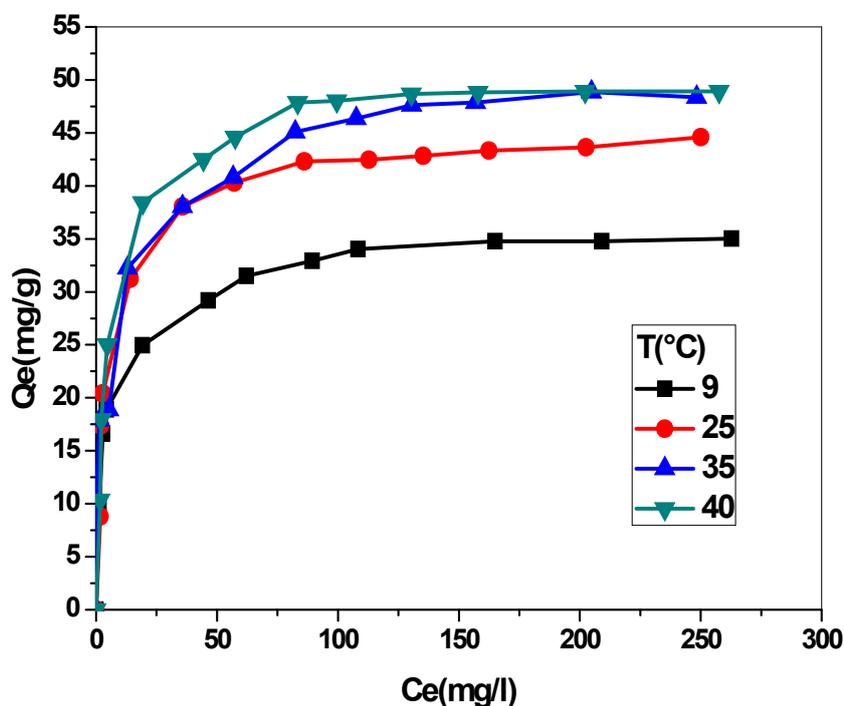


Figure III .B.12 : Isothermes d'adsorption de BS sur CSHCl.

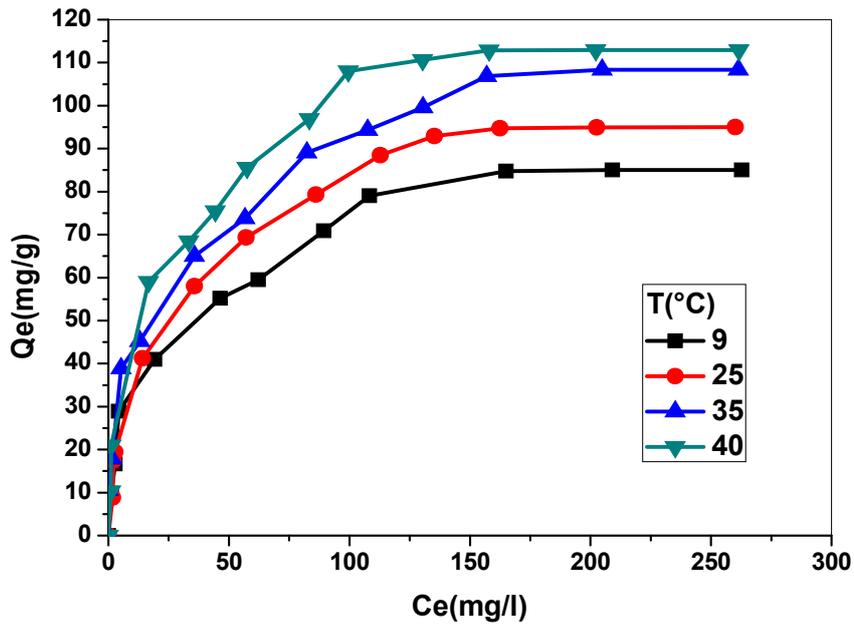


Figure III .B.13 : Isothermes d’adsorption de BS sur CSKOH.

III.5.1. Modèle de Langmuir

D’après l’équation 19 nous obtenons les résultats portés par les figures III.B.14 et III.B.15. On obtient ainsi deux paramètres d’équilibre de la relation Q_m et K_L .

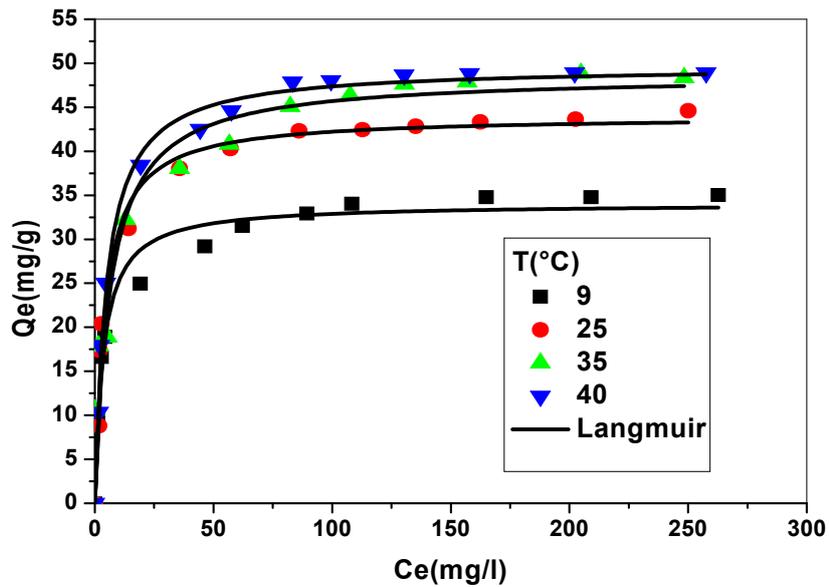


Figure III.B.14 : Modèle non linéaire de l’isotherme d’adsorption de BS sur CSHCl. Modèle de Langmuir.

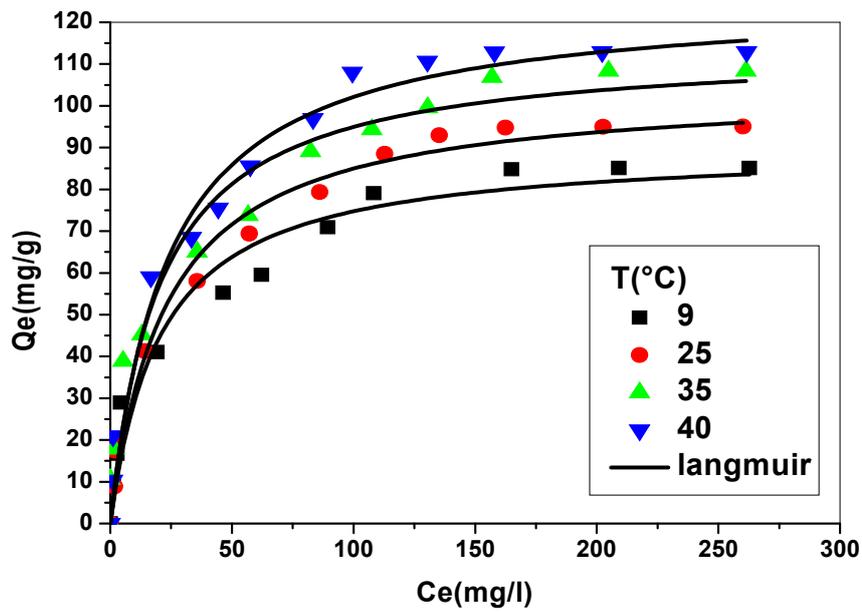


Figure III.B.15 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle de Langmuir.

III.5.2. Modèle de Freundlich

A partir de l'équation 21 de deuxième chapitre nous obtenons les graphes si dessous (III.B 16 et 17) qui nous montre l'évolution de Q_e en fonction de C_e

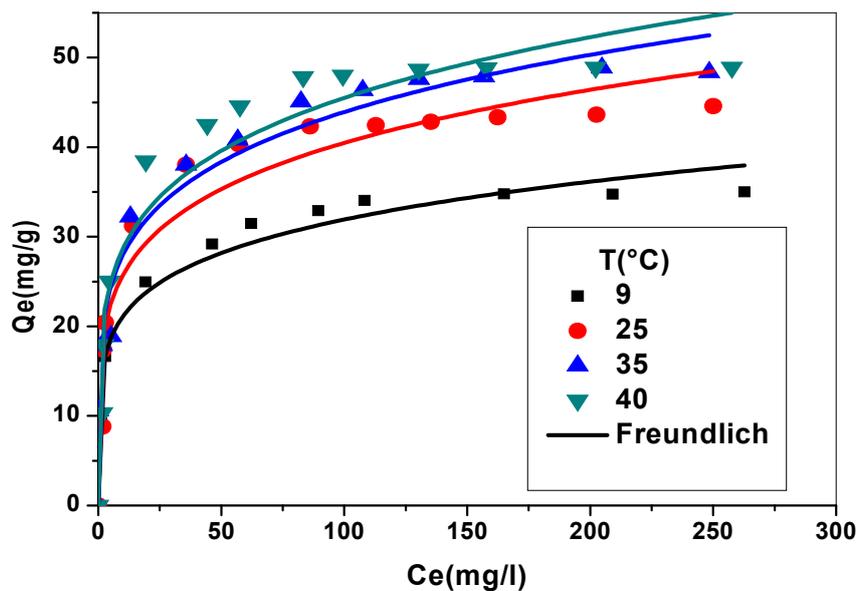


Figure III.B.16 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de bieberich scarlet sur CSHCl. Modèle de Freundlich.

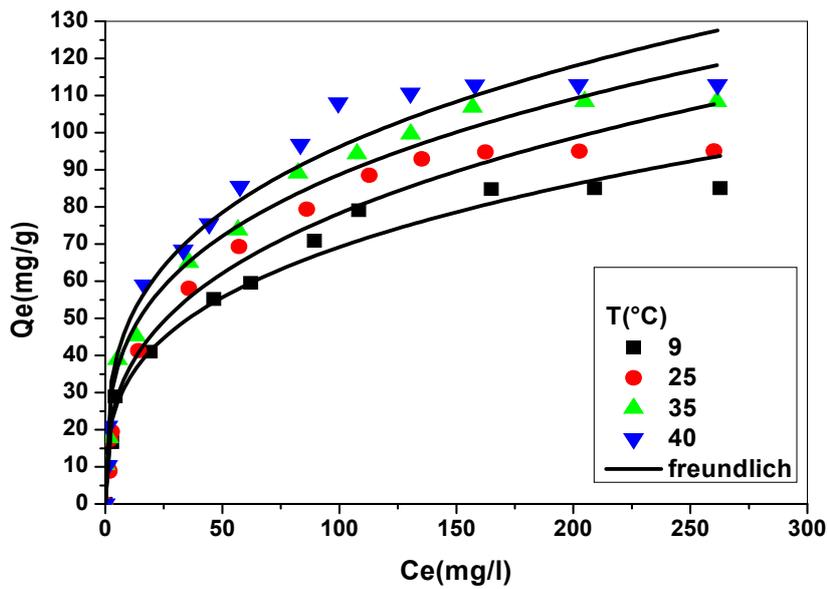


Figure III.B.17 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle de Freundlich.

III.5.3. Modèle de Sips

L'équation 27 de deuxième chapitre nous a permis de tracer les graphes décrivant Q_e en fonction de C_e . Ces résultats sont reportés sur les figures III.B.18 et III.B.19

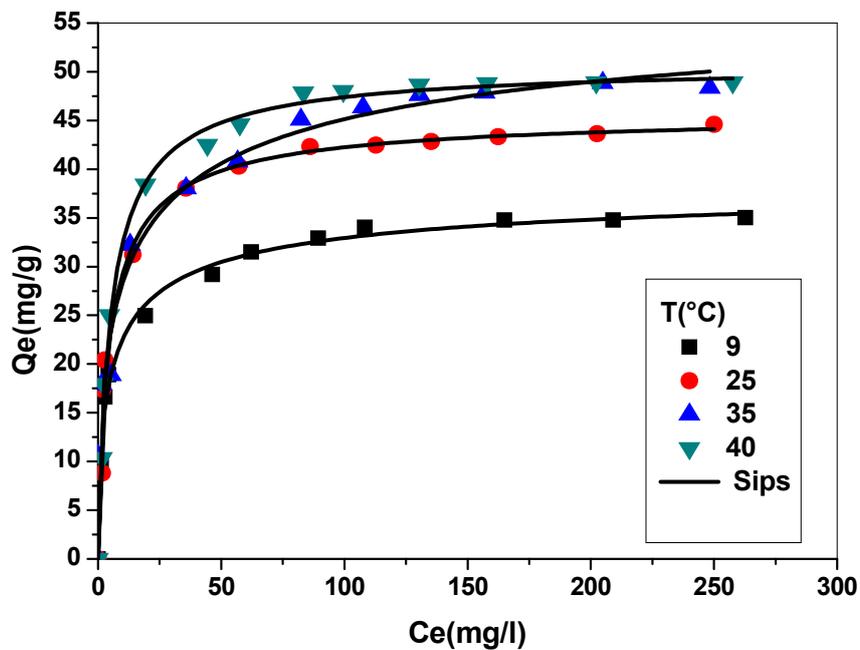


Figure III.B.18 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSHCl. Modèle de Sips

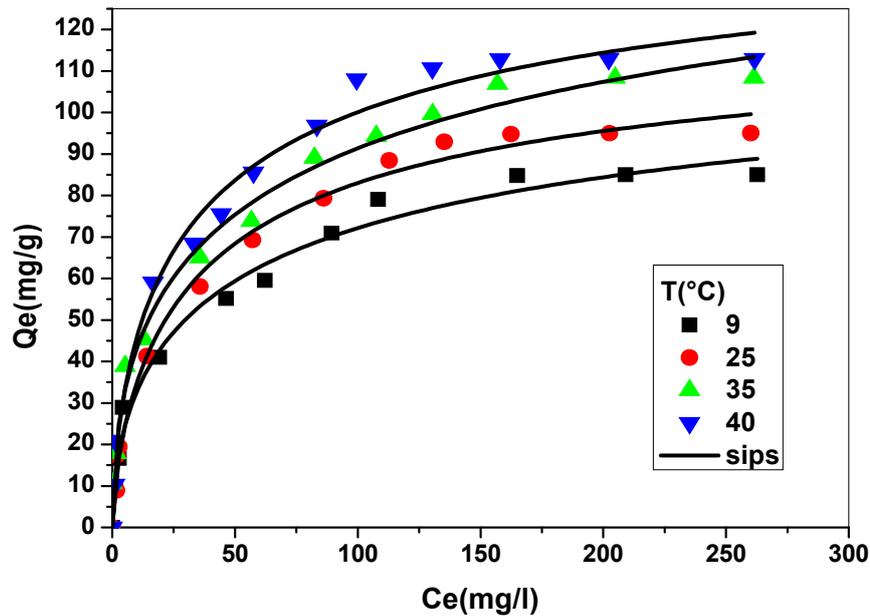


Figure III.B.19 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH. Modèle de Sips

La modélisation de l'isotherme d'adsorption par les modèles à savoir , les modèles de Langmuir, Freundlich et Sips, Nous constatons que d'une manière générale, les deux modèles de Langmuir et de Sips décrivent correctement les résultats expérimentaux, le Tableau **III.B.3** confirme nos interprétation où les coefficients de corrélations sont proches de 1. Tandis que le modèle de Freundlich surestime nos résultats expérimentaux. On peut constater aussi sur ces figures que la température est un facteur favorable pour le processus d'adsorption pour les deux échantillons analysés.

Tableau III.B. 3 : Paramètres des modèle des isothermes Langmuir, Freundlich et Sips de l'adsorption du BS sur les deux supports (CSHCl, CSKOH)

Supports	T (°C)	Modèles									
		Langmuir			Freundlich			Sips			
		K_L L/mg	Q_e mg/g	R^2	K_f mg/g	n_f	R^2	Q_m mg/g	K_s L/mg	N	R^2
CSHCL	9	0.285	34.04	0.976	13.95	5.56	0.963	39.42	0.166	0.577	0.992
	25	0.236	44.00	0.981	16.31	5.06	0.928	45.94	0.199	0.813	0.982
	35	0.155	48.62	0.927	17.81	5.10	0.936	61.17	0.075	0.512	0.946
	40	0.205	49.65	0.992	18.06	4.98	0.925	50.90	0.188	0.886	0.993
CSKOH	9	0.0484	90.14	0.958	16.24	3.17	0.971	130.3	0.0146	0.566	0.984
	25	0.0437	104.3	0.983	16.82	2.99	0.966	125.6	0.0257	0.703	0.992
	35	0.0494	114.1	0.960	22.44	3.35	0.978	183.1	0.0099	0.509	0.984
	40	0.0429	125.9	0.975	24.90	3.40	0.960	153.3	0.0266	0.644	0.985

III.6. Effet de température sur l'adsorption de BS sur CSHCl et sur CSKOH

Divers effluents de teinture de textiles sont produits à des températures relativement élevées et par conséquent, la température est un indicateur de la nature d'adsorption s'il s'agit d'un procédé exothermique ou endothermique.

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption de BS sur CSHCl et sur CSKOH à un pH = 1, est illustrée dans les figures III.B.12. et III.B.13. En effet, ces études ont montré que la quantité adsorbée de BS sur CSHCl et sur CSKOH augmente avec l'augmentation de la température. Donc l'adsorption est un processus endothermique.

Cette étude nous a permis de calculer des paramètres thermodynamiques tel que l'énergie libre (G^0), l'entropie (S^0) et l'enthalpie (H^0) de l'adsorption de BS sur CSHCl et sur CSKOH par l'utilisation de l'équation de Van'tHoff.

$$\log(\rho Kc) = \frac{\Delta S^0}{2.303R} + \frac{-\Delta H^0}{2.303RT} \quad (28)$$

$$K_c = \frac{Q_e}{C_e} \quad (29)$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (30)$$

Avec

H° : l'enthalpie (kJ/mol).

S° : l'entropie en (J/mol. K).

T : la température absolue.(K)

R : la constante des gaz parfaits.(J/mol.K)

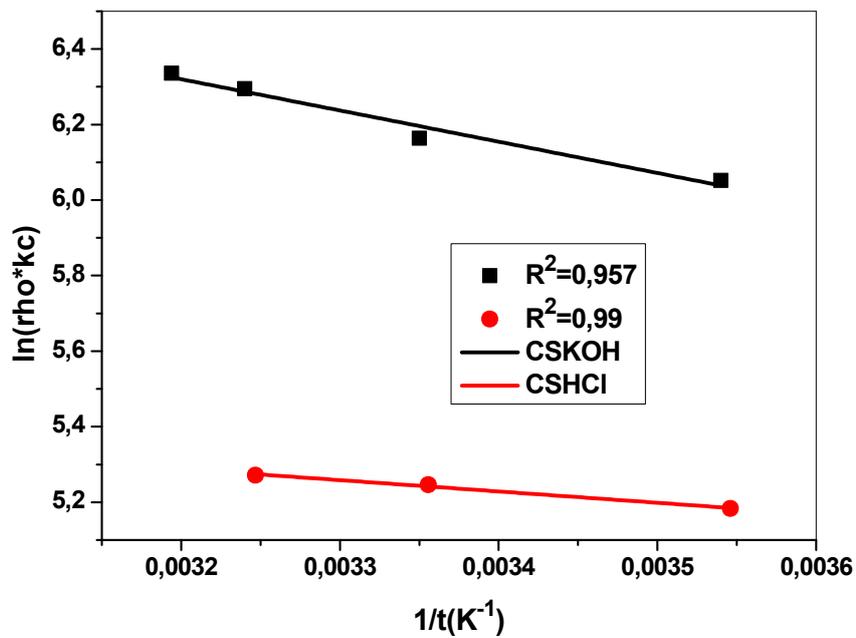


Figure III.B.20 : Représentation graphique de la relation de Van'tHoff.

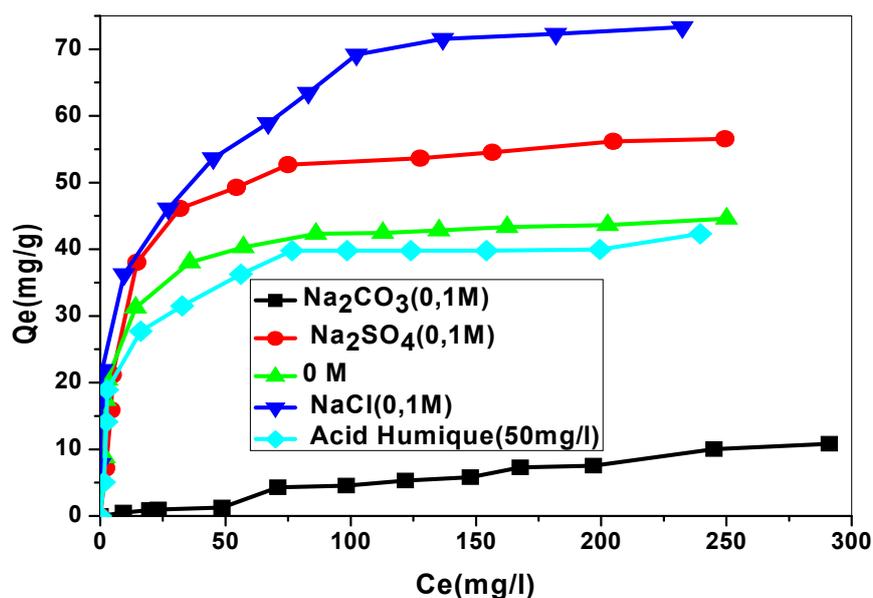
Tableau III .B.4 : Paramètres thermodynamiques obtenus à partir de l'équation de Van'tHoff

Colorant	Température (K)	K_c (L/g)	H^0 (J mol ⁻¹)	S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	G^0 (J mol ⁻¹)
Biebrich scarlet	282	0.178			-12171.744
	298	0.189	2492.256	52	-13003.744
	308	0.194			-13523.744
	313	0.204			-13850.756
CSHCl	282	1.700			-32557.16
	298	1.900	15850.95	171.66	-35303.72
	308	2.167			-37020.32
	313	2.258			-37878.62

Le signe négatif de l'enthalpie libre indique que l'adsorption est spontanée naturelle alors que les signe positif de l'enthalpie reflète l'endothermicité de l'opération bien que la température n'a qu'un effet secondaire. Enfin l'augmentation dans le désordre est bien illustrée par le signe positif de l'entropie.

III.7. Effet de la force ionique et de l'acide humique sur l'adsorption

L'effet de la force ionique est représenté sur les figures ci-après.

**Figure III.B.21 :** Effet de la force ionique sur l'isotherme d'adsorption de BS sur CSHCl

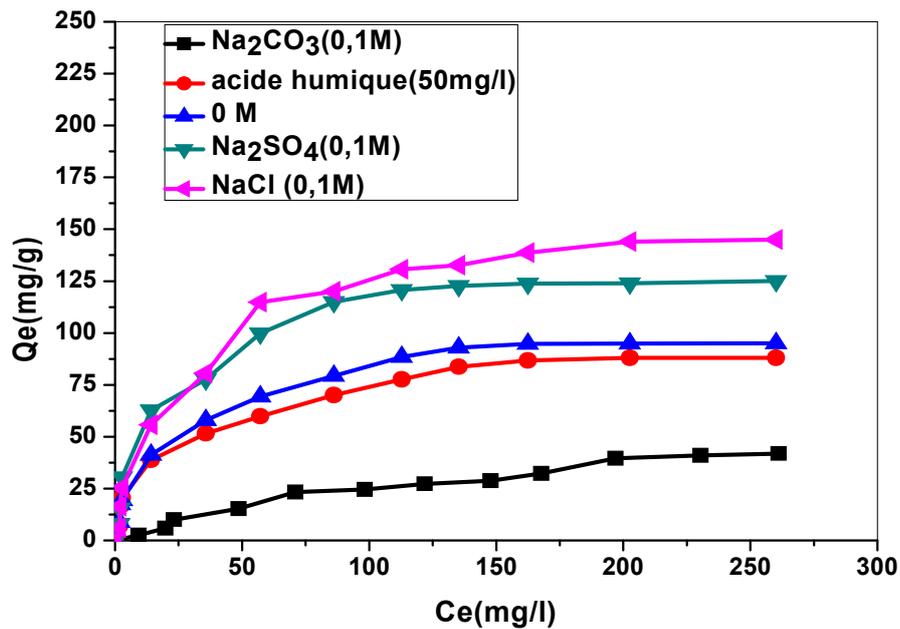


Figure III.B.22 : Effet de la force ionique sur l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH.

D'après la figure on observe que l'ajout de Na_2CO_3 et l'Acide Humique fait diminuer la quantité adsorbée, par contre l'ajout de Na_2SO_4 et NaCl permet d'augmenter la quantité adsorbée, donc on peut dire que Na_2SO_4 et NaCl favorise l'adsorption de BS sur CSHCl et sur CSKOH respectivement.

III.8. Effet de NaCl

Les figures ci-dessous représentent l'effet de NaCl sur l'adsorption de BS sur CSHCl et sur CSKOH.

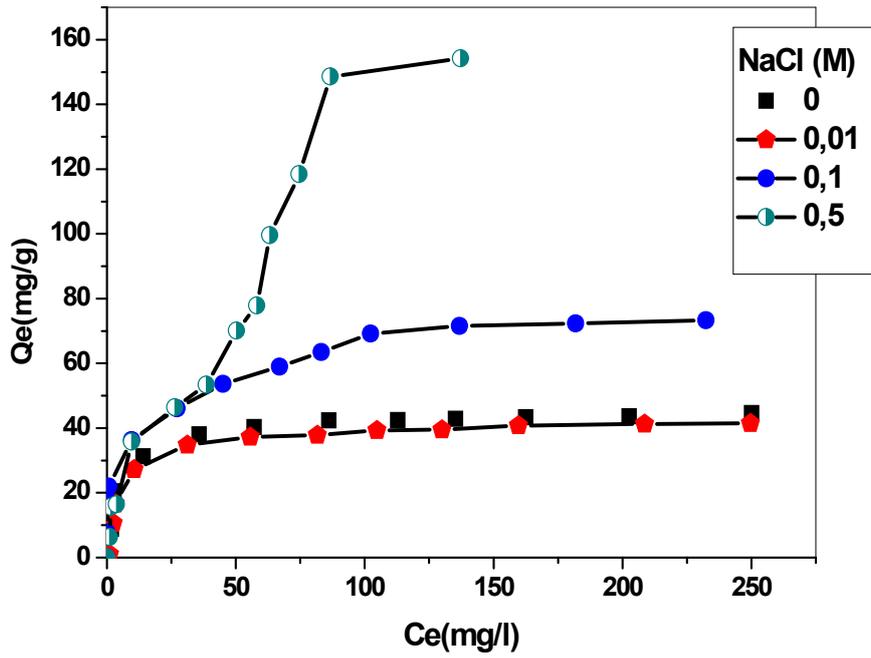


Figure III.B.23 : Effet de NaCl sur l'isotherme d'adsorption de BS sur CSHCl.

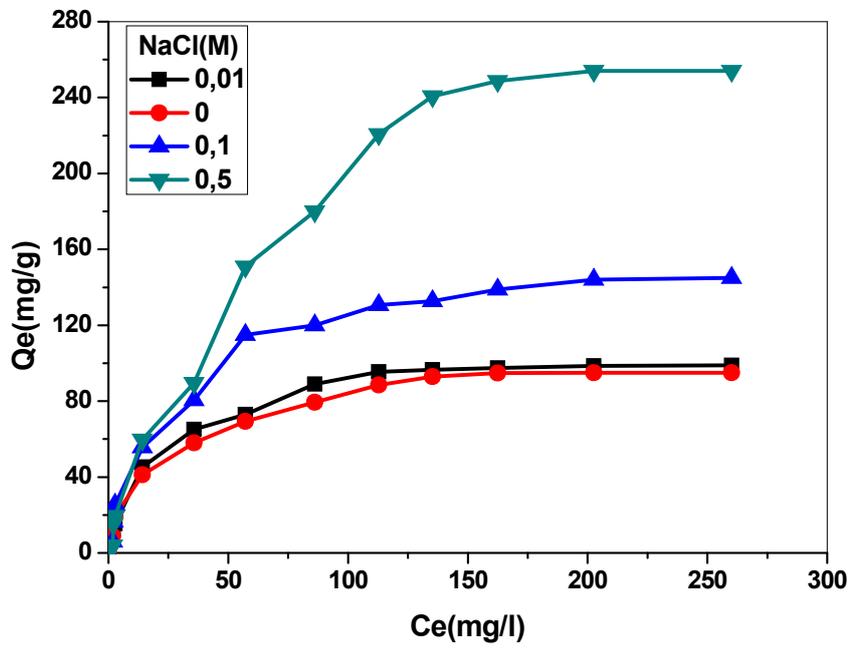


Figure III.B.24 : Effet de NaCl sur l'isotherme d'adsorption de BS sur CSKOH.

D'après ces graphes, nous observons une variation de quantité adsorbée avec la variation de concentration de NaCl dans la solution. On peut constater que le NaCl est un facteur favorable dans le mécanisme d'adsorption.

C. Etude de l'élimination de l'éthyle violet (EV) par caroube sauvage traité par HCl (CSHCl) et traité par KOH (CSKOH)

III.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption de l'EV sur le CSHCl et CSKOH. Pour cela, nous avons déterminé successivement:

1-Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation de support (adsorbant).

2-L'influence des paramètres tels que le pH, la concentration initiale du substrat, les sels et la température. Ce qui permettra de bien situer l'efficacité des deux supports par rapport à ces paramètres.

3- La cinétique d'adsorption qui nous permettra de déterminer d'une part, l'ordre de la cinétique de rétention de l'EV avec le CSHCl et le CSKOH et les constantes de vitesse et d'autre part, Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, le modèle pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption de l'EV.

4- Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Cependant dans notre étude nous nous intéresserons aux modèles théoriques de Langmuir, Freundlich, et de sips.

III.2. Effet du pH de la solution

L'influence de ce paramètre sur l'adsorption de l'EV a été étudiée expérimentalement, en suivant la même procédure que pour le BS.

L'adsorption des colorants cationiques tel que l'éthyle violet est favorisée à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$.

La quantité maximale adsorbée selon la figure III.C.1 se situe à $\text{pH} = 6.00$. Après il ya une diminution de la quantité adsorbé pour un pH compris entre 6 puis une simple augmentation pour pH naturel à 10.00.

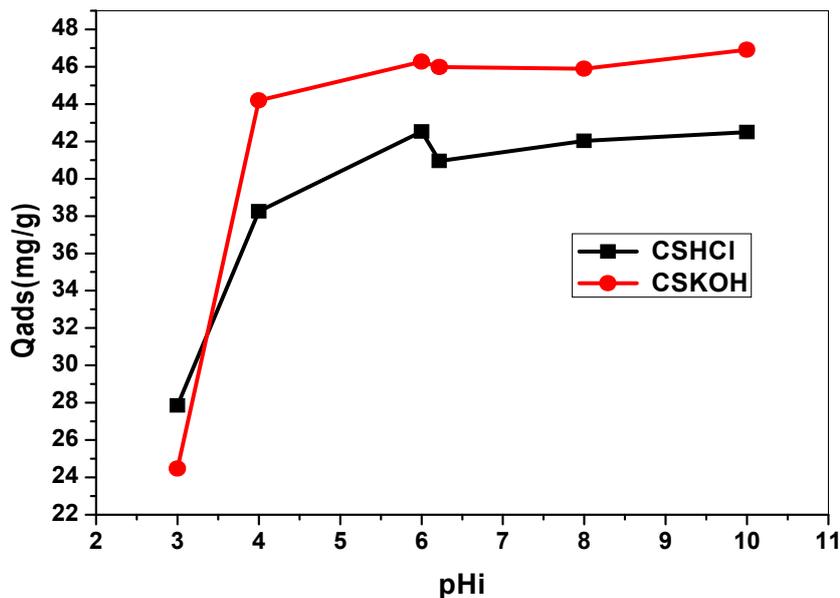


Figure III.C.1: Effet du pH sur l'adsorption de l'EV sur CSHCl et sur CSKOH

III.3. Effet du temps de contact :

L'objectif principal de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption et de déterminer la quantité adsorbée maximale de l'EV.

Pour les deux supports (CSHCl et CSKOH les figures III.C.2 et III.C.3) on remarque que l'équilibre est atteint au bout de deux heures, on remarque deux périodes, où l'interaction est rapide dans la première heure. Dans la deuxième période l'interaction devient lente car les sites sont saturés. Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre pour un pH= 6 sont de 29.8, 46.8, 82.7, 108.5 et 133.05 mg/g pour les concentrations 30, 50, 100,150 ,200 mg/L respectivement pour le premier support et de 28, 48.49, 91 .07, 121. 55 et 126.16 mg/L pour le deuxième support et pour les mêmes concentrations.

En outre, l'augmentation de la concentration initial du colorant conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée, les figures III.C.2 et III.C.3 montrent que la dégradation de la teinture (colorant) par l'adsorption sur CSHCl et sur CSKOH est rapide lors de la période initial de contact, mais ralentie avec le temps.

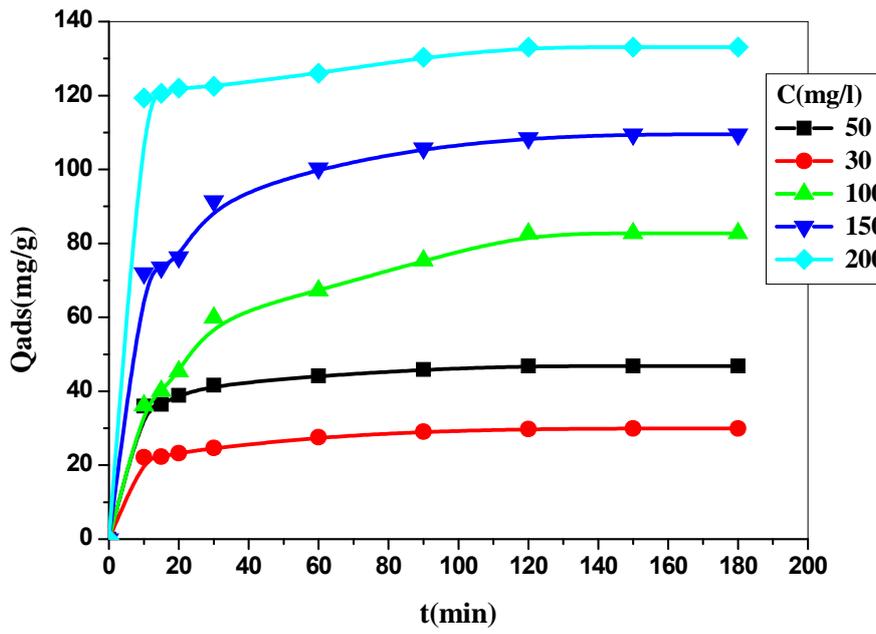


Figure III.C.2: Cinétique d'adsorption de l'éthyle violet (EV) sur CSHCl

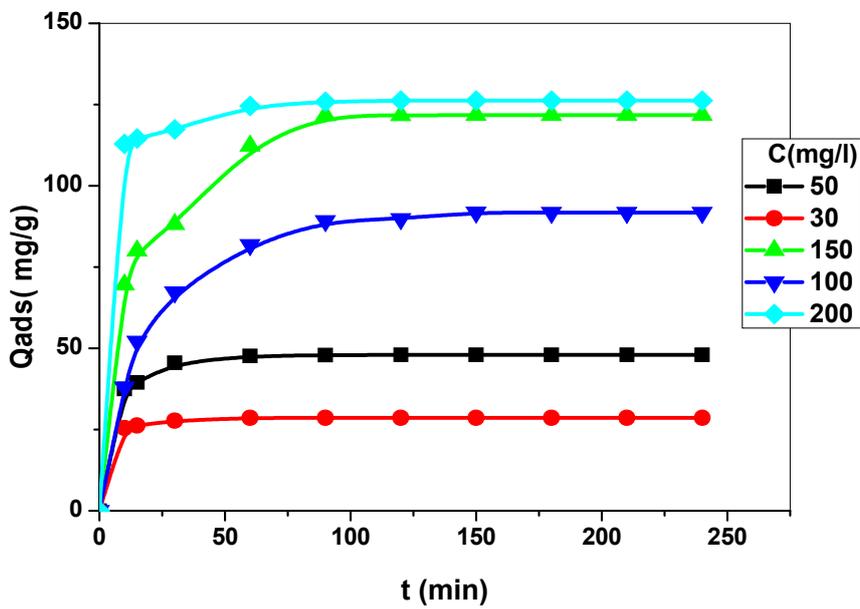


Figure III.C.3: Cinétique d'adsorption de l'éthyle violet (EV) sur CSKOH

III.4. Modalisation de la cinétique :

III.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

En utilisant les équations 10, 11,12 décrites au deuxième chapitre on trace les courbes décrivant le modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSHCl et sur CSKOH

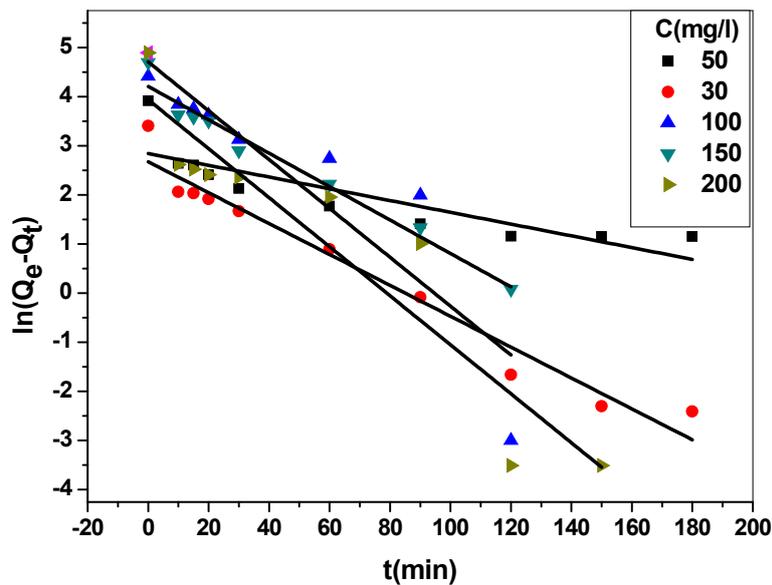


Figure III.C.4. : Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption d'EV sur CSHCl, modèle du pseudo-premier-ordre.

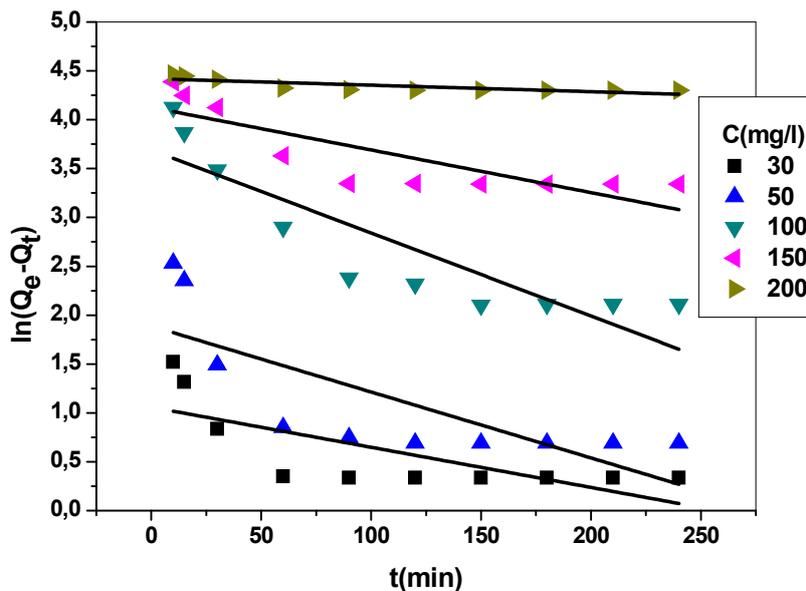


Figure III.C.5. : Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption d'EV sur CSKOH, modèle du pseudo-premier-ordre

III.4.2. Le modèle du pseudo-second ordre

Les équations 13, 14, et 15 de deuxième chapitre nous ont permis de tracer t/Q_t en fonction de t . On obtient une droite qui donne k_2 et Q_e .

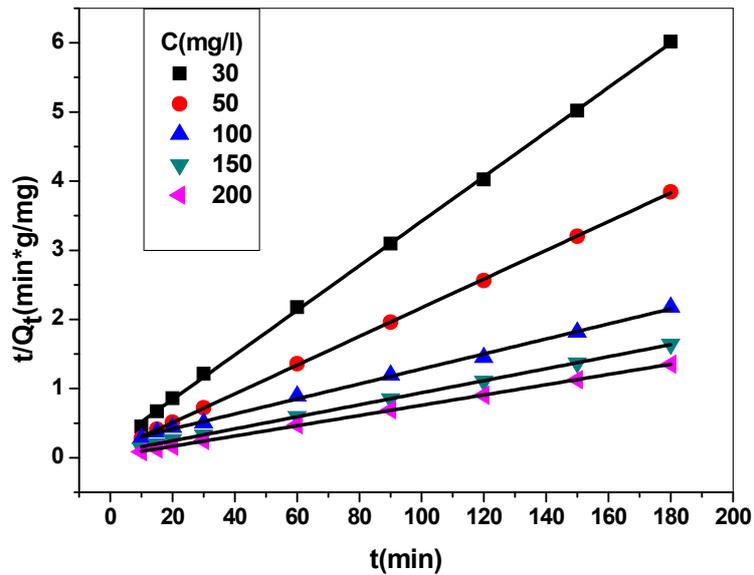


Figure III .C.6: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSHCl, Modèle du pseudo-second-ordre

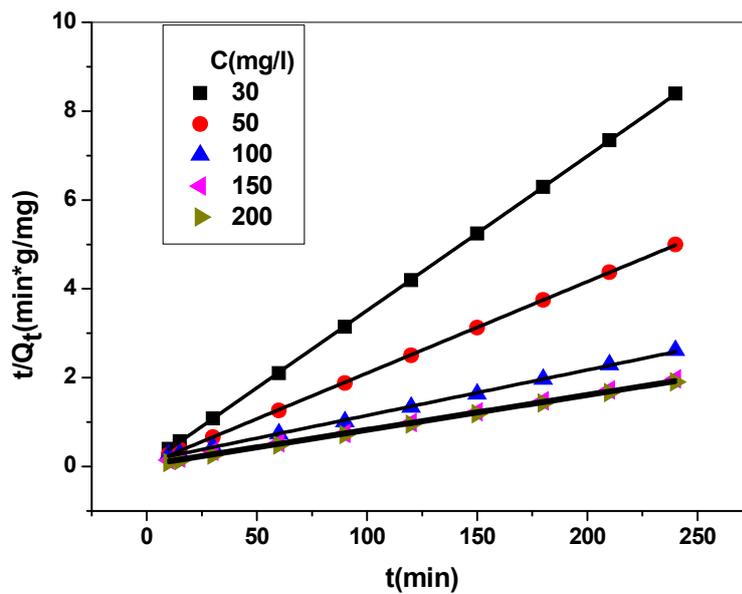


Figure III .C.7: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSKOH, Modèle du pseudo-second-ordre

III.4.3. Modèle d'Elovich

En se basant sur les équations 16 et 17 de deuxième chapitre on trace $Q_t = f(\ln t)$ par laquelle on détermine les valeurs de β et α .

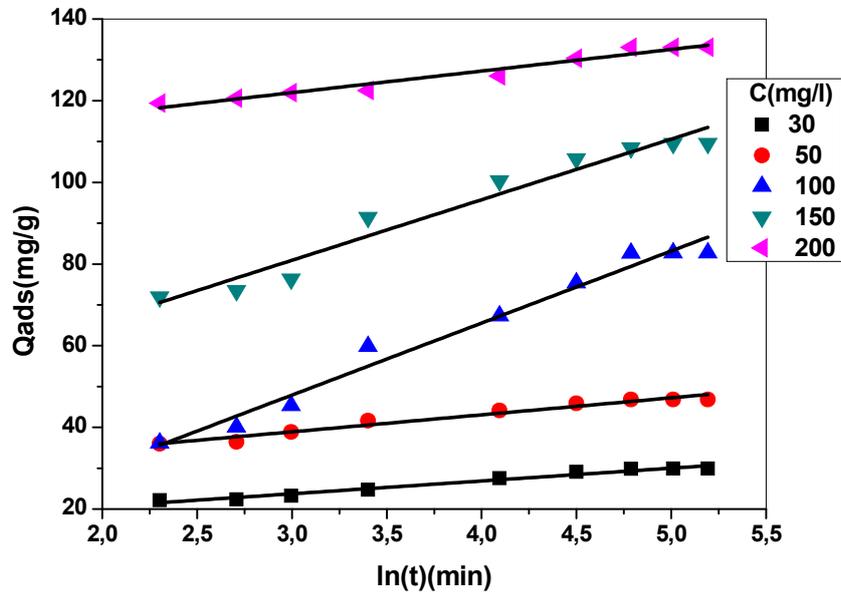


Figure III .C.8: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle d'Elovich.

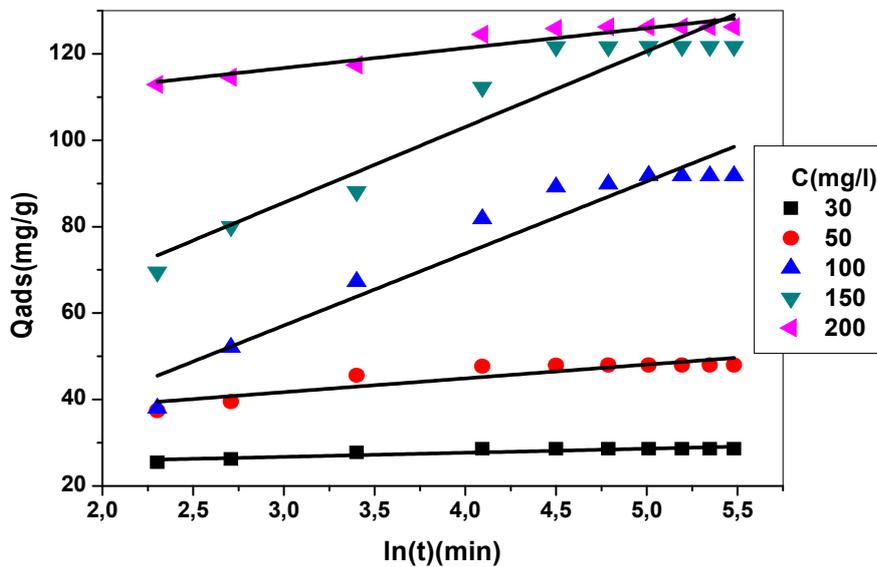


Figure III .C.9: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle d'Elovich.

III.4.4. Modèle de la diffusion intra particulaire

L'équation 18 de deuxième chapitre nous a permis de tracer Q_t en fonction de $t^{1/2}$ par laquelle on détermine la constante k_p et l'épaisseur de la couche limite C .

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures III.C.10 et III.C.11. et les constantes obtenues à partir des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées maximales théoriques et les coefficients de corrélation R^2 sont donnés sur les tableaux III.C.1 et III.C.2. Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le coefficient de corrélation. Plus ce coefficient est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

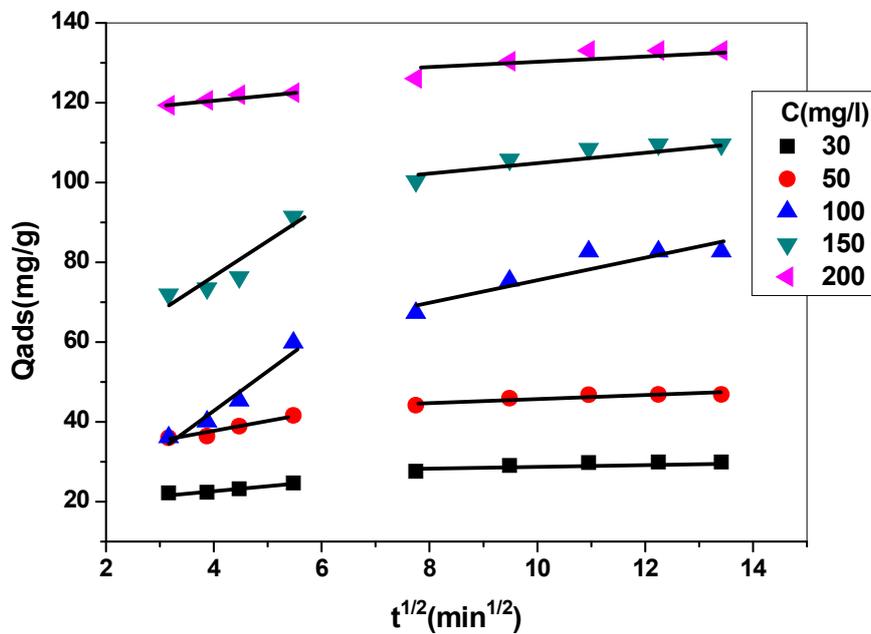


Figure III .C.10: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle de diffusion intra particulaire.

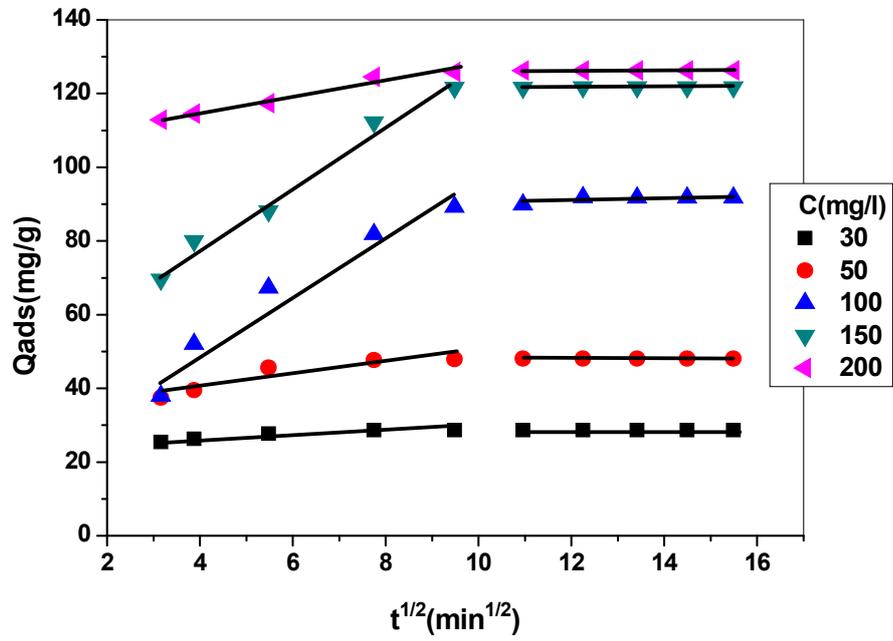


Figure III .C.11: Modèle linéaire de la cinétique d'adsorption de l'EV sur CSKOH. Modèle de diffusion intra particulaire.

Tableau III.C.1: Paramètres du modèle de diffusion Intra particulaire et du Elovich de l'adsorption du l'EV sur les deux supports (CSHCl , CSKOH)

Les supports	C ₀ mg/l	Modèle d'Elovich			Modèle de diffusion intra particulaire					
					Etape1			Etape2		
			R ²	C	Kp	R ²	C	Kp	R ²	
CSHCl	30	303.1	0.319	0.972	18.249	1.144	0.906	24.87	0.406	0.754
	50	2362	0.240	0.961	27.294	2.574	0.924	41.08	0.466	0.731
	100	13.49	0.056	0.974	10.339	1.443	0.931	47.92	1.807	0.782
	150	171.3	0.067	0.952	42.386	8.457	0.790	89.26	1.621	0.827
	200	2435	0.188	0.957	115.20	1.391	0.885	117.7	1.237	0.748
CSKOH	30	98796	1.060	0.808	24.31	0.503	0.8358	28.60	0.025	0.9901
	50	74449	0.313	0.798	33.57	1.685	0.8008	47.79	0.014	0.3601
	100	25.54	0.059	0.921	19.67	7.732	0.9312	85.22	0.456	0.6889
	150	115.3	0.057	0.913	45.43	8.217	0.9795	121.4	0.022	0.6550
	200	11172	0.217	0.904	106.1	2.183	0.9648	125.6	0.043	0.3601

Tableau III.C.2 : Paramètres des modèles de cinétique de l'adsorption de l'EV sur les deux supports (CSHCl, CSKOH)

Les support	C_0	Q_{exp}	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	(mg/l)	(mg/g)	Q_e (mg/g)	K_1	R^2	Q_e	K_2	R^2
CSHCL	30	29.910	14.482	0.0314	0.958	31.026	0.00520	0.9995
	50	46.841	17.127	0.0119	0.708	48.146	0.00460	0.9998
	75	82.732	110.64	0.0497	0.778	92.251	0.00058	0.9977
	100	109.54	67.213	0.0340	0.967	114.94	0.00108	0.9996
	200	133.08	51.255	0.0498	0.861	134.77	0.00310	0.9997
CSKOH	30	28.600	2.8826	0.00410	0.49278	28.7520	0.03603	0.9998
	50	48.030	6.5633	0.00670	0.53784	48.5908	0.00937	0.9999
	75	91.746	40.080	0.00841	0.75801	97.7512	0.00082	0.9990
	100	121.75	61.955	0.00435	0.65520	127.226	0.00094	0.9989
	200	126.21	83.070	0.00066	0.60664	127.523	0.00524	0.9999

A partir des résultats trouvés dans les Tableaux III.C.1 et III.C.2 le modèle qui décrit le mieux le mécanisme d'adsorption de l'EV sur le CSHCl et CSKOH est celui qui présente le plus grand coefficient de corrélation (R^2) entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques. D'après les résultats du Tableaux III.C.1 et III.C.2, on peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui présente le meilleur coefficient et donc qui décrit le mieux le processus d'adsorption de l'EV sur CSHCl et sur CSKOH. L'adsorption est beaucoup plus dépendante du nombre de sites accessible aux molécules du l'EV que de sa concentration en solution.

III.5. Isotherme d'adsorption

Les figures III.C.12. et III.C.13. représentent les isothermes d'adsorption de l'EV sur CSHCl et sur CSKOH et sa concentration dans une solution à l'équilibre qui sert à optimiser la conception d'un système d'adsorption pour l'élimination de l'EV par le matériau utilisé.

L'isotherme d'adsorption montre un (type I) selon la classification de BET, correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche.

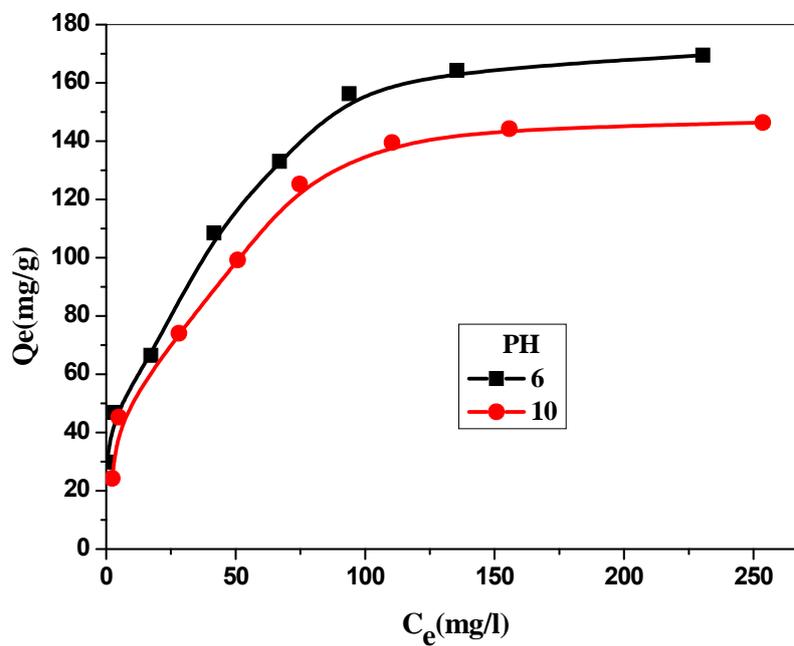


Figure III.C.12. Isothermes d'adsorption de l'EV sur CSHCl.

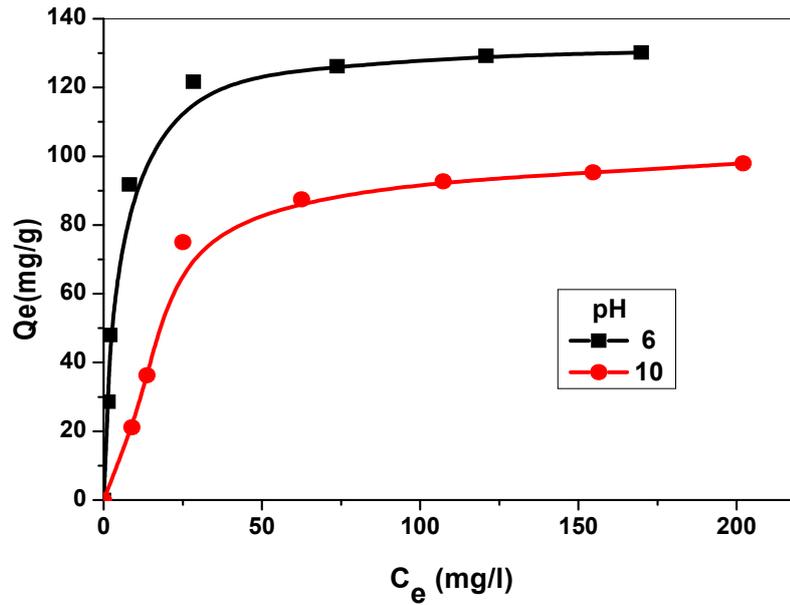


Figure III.C.13. Isothermes d'adsorption du l'Ev sur CSKOH

III.5.1. Modèle de Langmuir

D'après l'équation 19 nous obtenons les résultats portés par les figures III.C.14 et III.C.15. On obtient ainsi deux paramètres d'équilibre de la relation Q_m et K_L .

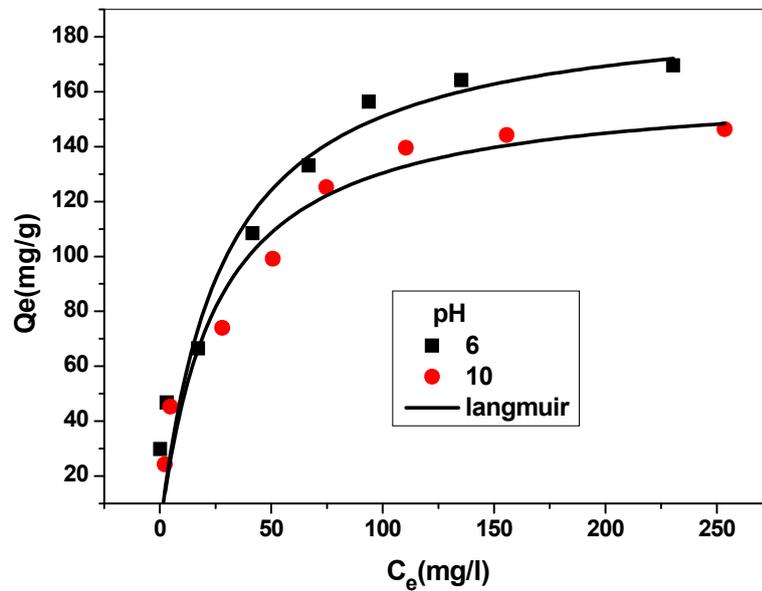


Figure III.C.14 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle de Langmuir.

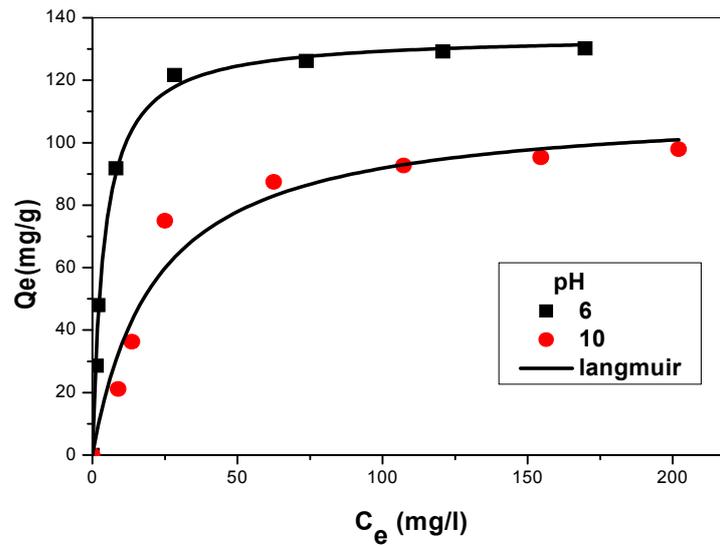


Figure III.C.15 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSKOH. Modèle de Langmuir.

III.5.2. Modèle de Freundlich

A partir de l'équation 21 de deuxième chapitre nous obtenons les graphes si dessous (III.C.16 et 17) qui nous montre l'évolution de Q_e en fonction de C_e

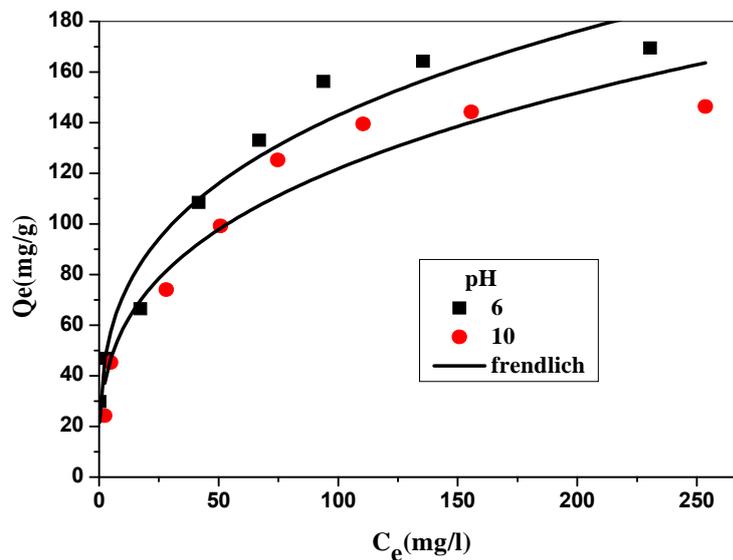


Figure III.C.16 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle de Freundlich.

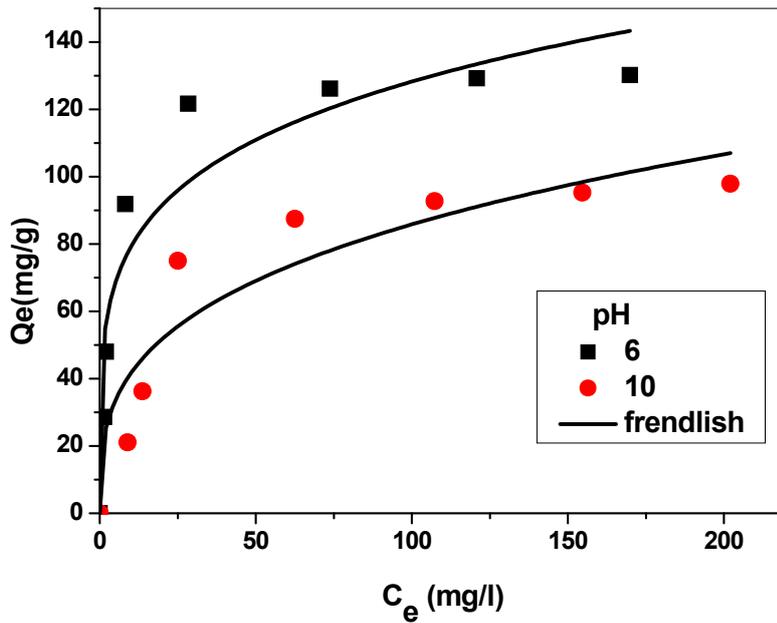


Figure III.C.17 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSKOH. Modèle de Freundlich

III.5.3. Modèle de Sips

L'équation 27 de deuxième chapitre nous a permis de tracer les graphes décrivant Q_e en fonction de C_e rapporté sur les figures III.C.18 et III.C.19

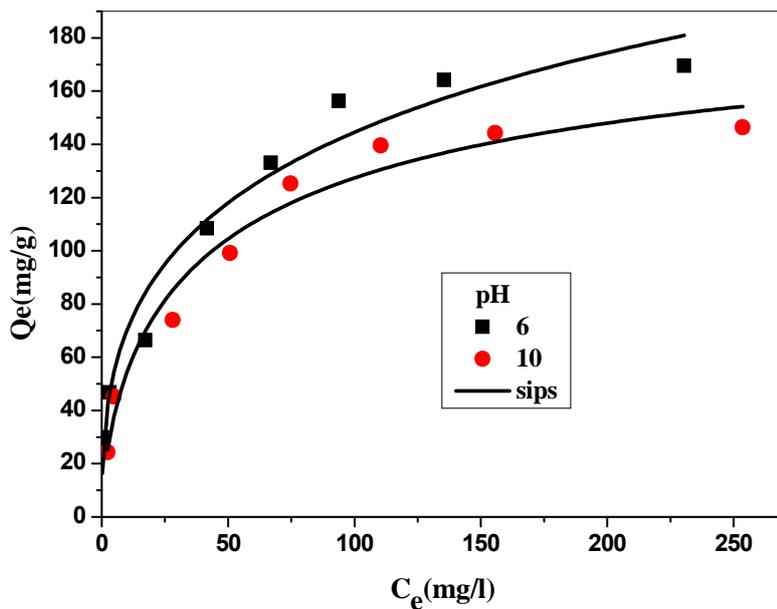


Figure III.C.18 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSHCl. Modèle de Sips

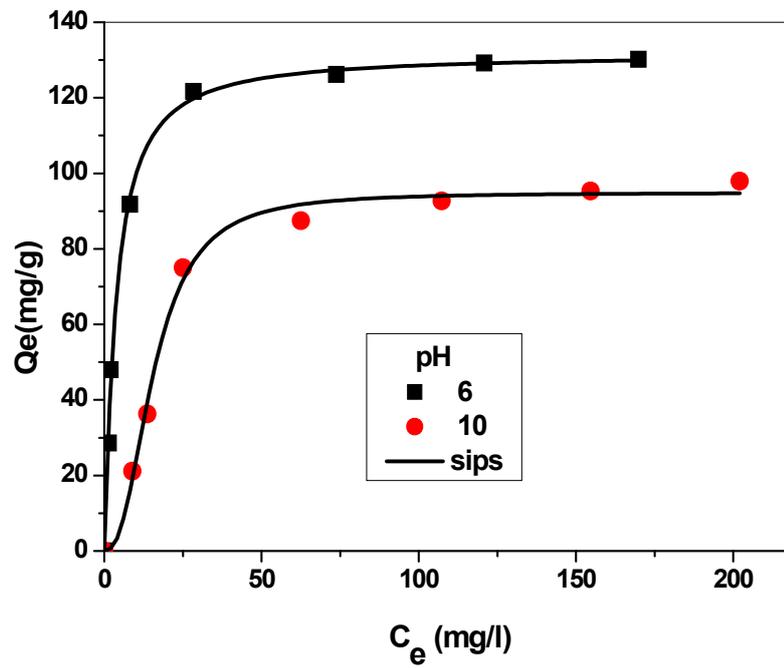


Figure III.C.19 : Modèle non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'EV sur CSKOH. Modèle de Sips

Tableau III.C. 3 : Paramètres des modèle des 'isothermes Langmuir, Freundlich et Sips de l'adsorption du l'EV sur les deux supports (CSHCl, CSKOH)

Les supports	PH	Modélisation non linéaires									
		Langmuir			Freundlich			Sips			
		K_L L/mg	Q_e mg/g	R^2	K_f mg/ g	n_f	R^2	Q_m mg/g	K_s L/mg	N	R^2
CSHCL	6	$1.87 \cdot 10^{-4}$	27.60	0.905	3.57	3.319	0.947	511.20	0.0642	0.394	0.9407
	10	$2.44 \cdot 10^{-4}$	25.06	0.941	3.34	3.153	0.931	206.37	0.0798	0.652	0.962
	6	$1.92 \cdot 10^{-3}$	3.874	0.992	1.68	4.775	0.814	131.55	0.2246	1.140	0.993
CSKOH	10	$4.11 \cdot 10^{-4}$	21.72	0.906	6.18	3.188	0.763	94.894	0.00119	2.442	0.984

Concernant la modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'éthyle violet sur CSHCL, dans le cas linéaire le modèle de Freundlich donne les meilleures prédictions avec un coefficient de corrélation (0.947). Mais pour l'adsorption de l'éthyle violet sur CSKOH c'est le modèle de Sips qui donne les meilleures prédictions avec un coefficient de corrélation de 0.993.

III.6. Effet de température sur l'adsorption de l'éthyle violet sur la caroube sauvage

Divers effluents de teinture de textiles sont produits à des températures relativement élevées et, par conséquent, la température est un indicateur de la nature d'adsorption s'il s'agit d'un procédé exothermique ou endothermique.

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption de l'éthyle violet sur la caroube sauvage pour une concentration initiale de 50 mg/L et à un pH = 6, est illustrée dans les figures III.C.20 et III.C.21. En effet, ces études ont montré que la quantité adsorbée de l'éthyle violet sur la caroube sauvage augmente avec l'augmentation de la température. L'adsorption est endothermique.

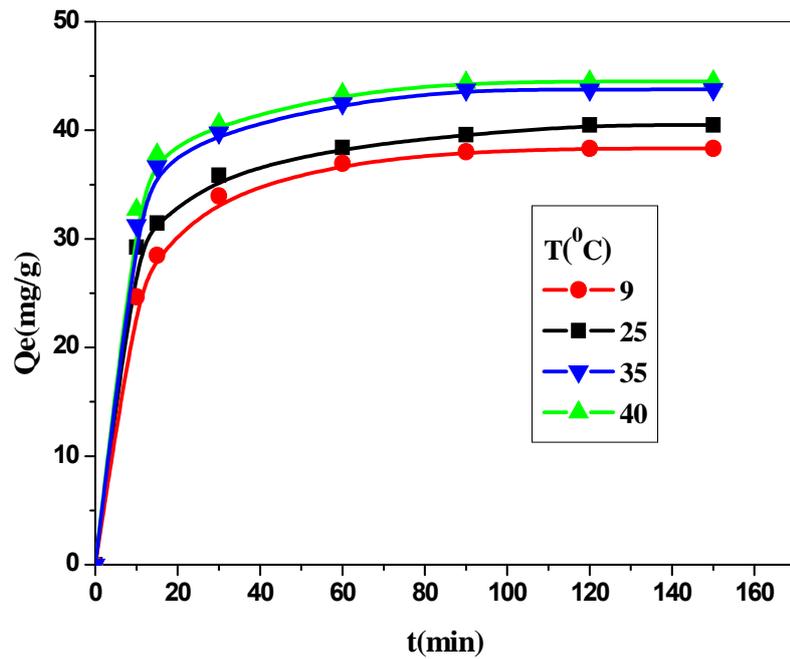


Figure III.C.20 : Effet de températures sur l'adsorption de l'EV sur la CSHCl

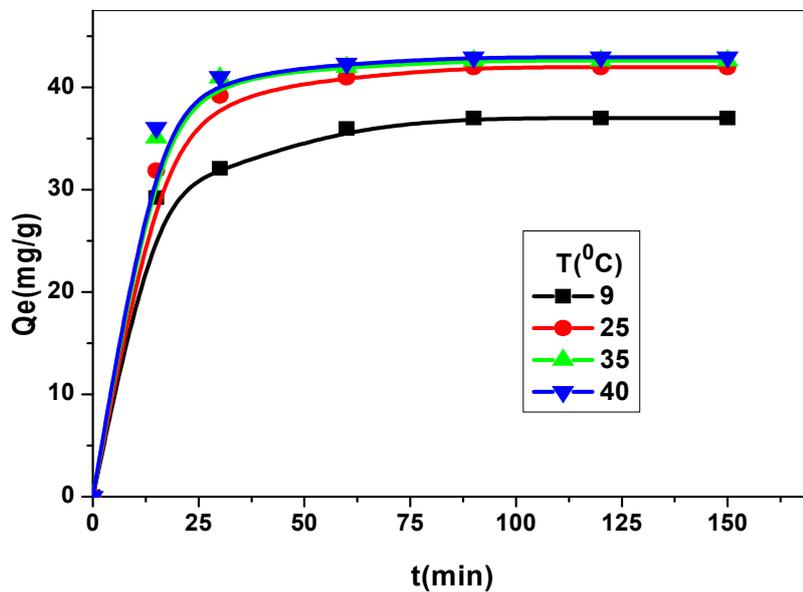


Figure III.C.21 : effet de température sur l'adsorption du l'EV sur la CSKOH

A partir des équations de Van'tHoff 28, 29, et 30 décrite dans la partie B nous avons calculé les paramètres thermodynamiques tel que l'énergie libre (G^0), l'entropie (S^0) et l'enthalpie (H^0) de l'adsorption de l'EV sur la caroube sauvage

Le tracer de $\log K_D$ en fonction de $1/T$ est une droite qui nous permet d'obtenir les valeurs de H° , S° et G° . Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III .C.4

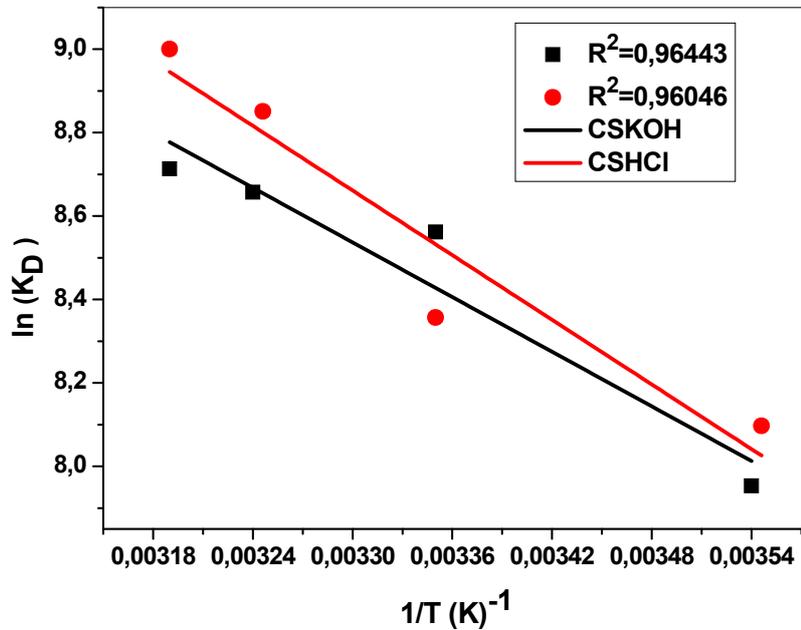


Figure III.C.22 : Représentation graphique de la relation de Van'tHoff.

D'après le tableau suivant, on remarque que toutes les valeurs de G° sont négatives et leur valeur absolue augmente avec l'augmentation de la température. On peut dire donc que l'adsorption de l'éthyle violet sur CSHCl et sur CSKOH étudié est spontanée et qu'elle est de plus en plus spontanée lorsque la température augmente. On remarque également que la valeur de H° est positive, ceci montre tous les processus l'adsorption de l'éthyle violet sur CSHCl et sur CSKOH sont endothermiques.

Tableau III.C.4. Paramètres thermodynamiques obtenus à partir de l'équation de Van'tHoff

Colorant	Température (K)	G° (kJ/mol)	H° (K J/ mol)	S° (J/ mol.K)
CSHCl	282	-43.281	49.495	329.07
	298	-48.545		
	308	-51.835		
	313	-53.481		
CSKOH	282	-43.223	41.819	301.57
	298	-48.048		
	308	-51.064		
	313	-52.572		

III.7. Effet de la force ionique

Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, et de l'adsorbant et celles des agents employés pour contrôler la force ionique (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Acide humique), et éventuellement leur concentration. Dans cette étude on utilise le Na_2CO_3 comme agent pour examiner l'impact de la force ionique sur l'adsorption de l'éthyle violet sur le CSHCl et sur CSKOH.

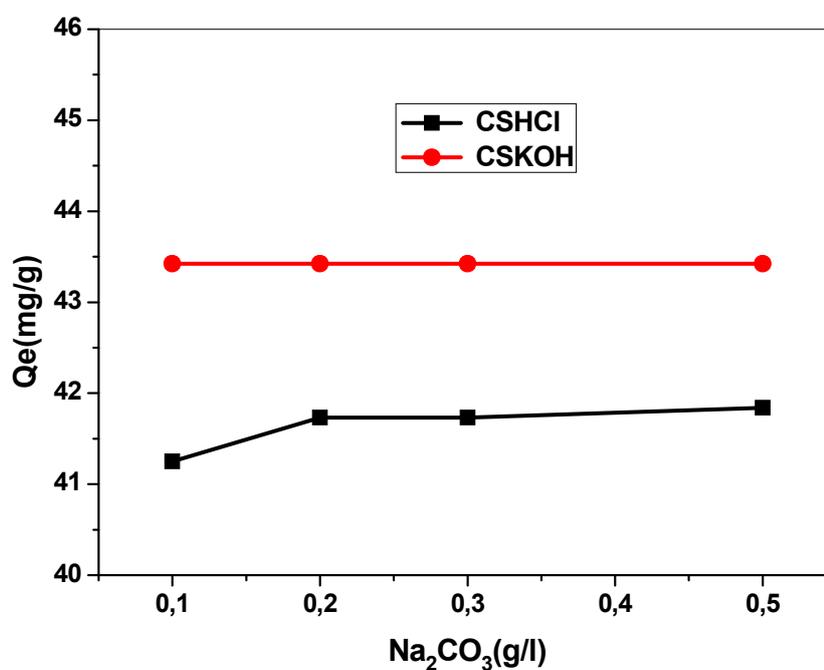


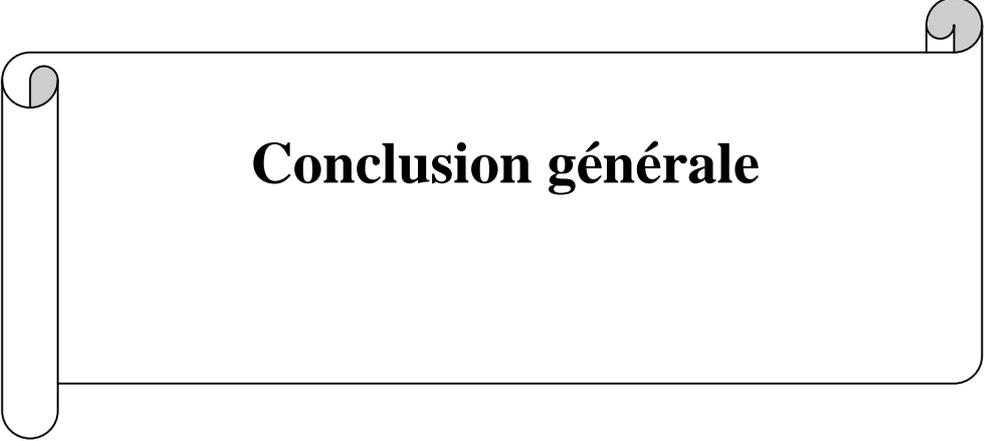
Figure III.C.23: Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'EV.

D'après ce graphe, nous observons une variation faible de la quantité adsorbée avec la variation de concentration de Na_2CO_3 dans la solution. C'est –à-dire qu'il n'y a pas d'effet sur les forces de l'adsorption entre les sites actifs du support et l'espèce d'EV.

III.8. Conclusion :

L'étude de l'adsorption du Biebrch Scarlet et de l'Ethyl Violet sur les supports modifiés, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- le modèle de pseudo second ordre est le plus approprié pour la description des résultats expérimentaux.
- Le modèle de diffusion Intra particulaire présente plusieurs linéarités. La première étape représente la diffusion externe. La deuxième étape est relative à la diffusion des molécules dans le solide. La troisième étape représente l'équilibre d'adsorption là où a lieu la réaction.
- Les modèles de Langmuir et de Sips décrivent correctement les résultats expérimentaux, confirme nos interprétation où les coefficients de corrélations sont proches de 1. Tandis que le modèle de Freundlich surestime nos résultats expérimentaux.
- La température est un facteur favorable pour le processus d'adsorption pour les deux échantillons analysés.
- La force ionique à un effet notable sur le processus d'adsorption.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'amélioration de la qualité des eaux naturelles destinées à la consommation est l'objet de notre présente étude.

L'élimination des contaminants (molécules organiques ou non organiques) dissouts d'une eau sans qu'elle soit modifier constitue un challenge pour les scientifiques, les procédés utilisant l'adsorption ont constitué souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base.

Compte tenu des inconvénients rencontrés lors de la mise en œuvre ainsi que de coût élevé de certains adsorbant tel que le charbon actif qui est largement utilisé en traitement des eaux polluées est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement, nous avons envisagé d'étudier la rétention de ces diverses substances par adsorption sur des matériaux naturelles tels que les caroubes sauvages.

Notre travail s'est axé sur deux parties essentielles, la première consiste à définir le mode de préparation et de caractérisation de matériaux à partir d'une caroube sauvage. A partir des traitements acide et basique, nous somme arrivés à obtenir des matériaux très différents dans leur structure, leur surface avec des propriétés et des caractéristiques différentes l'une de l'autre.

Les matériaux ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Ces caractérisations sont nécessaires pour expliquer sur le plan fondamental le mécanisme d'adsorption du substrat et de préciser sur le plan pratique le meilleur adsorbant.

La deuxième partie, consiste à étudier l'élimination de deux colorants en milieu aqueux : l'Ethyle Violet et le biebrich Scaelet par adsorption sur la caroube sauvage traité par KOH et HCL.

Les résultats les plus importants sont les suivant :

➤ Le spectre IR de CSHCl et de CSKOH comporte les mêmes bandes de vibration de valence et de déformation des groupes suivants : OH, C-H, C=C et C-O avant et après l'adsorption.

Les résultats de notre analyse pour le colorant BS ont montré les caractéristiques suivantes :

- Le pH=1 est choisi comme pH optimum.
- Après 120 min le temps d'équilibre est atteint.
- L'analyse thermodynamique indique que le système est un processus endothermique (H° positive) et spontané dans la nature (G° négative).
- Le modèle qui pourrait représenter les isothermes est le modèle de Sips avec des coefficients de corrélation $R^2 = 0.99$.
- Le modèle de deuxième pseudo ordre donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption pour CSHCL et le premier pseudo ordre pour CSKOH.

L'étude de l'adsorption de l'éthyle violet sur le caroubier sauvage traité par HCl et KOH a montré que:

La meilleure adsorption est à pH = 6.

Le temps d'équilibre a été estimé à 120 min.

L'élévation de la température sur le processus d'adsorption se traduit par une augmentation de la quantité adsorbée sur le caroubier sauvage traité par HCl ou par KOH, ceci montre que le processus d'adsorption est endothermique.

Selon les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est le plus plausible pour décrire les données expérimentales des isothermes.

- Le modèle de deuxième pseudo ordre donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption de l'éthyle violet pour CSHCL et pour CSKOH. Les coefficients de corrélation R^2 obtenus avec les modèles non linéaires sont supérieures à 0.98.

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré, d'une manière générale, que l'Ethyle Violet présente une meilleure affinité que le Biebrich Scaelet. Ce qui pourrait donc, nous amener à penser, que la structure de la molécule peut jouer un rôle important dans ce processus. En effet, on a constaté que le colorant cationique (EV) s'adsorbe plus facilement que le colorant anionique (BS).

En fin, ce travail a permis de situer l'efficacité de système non destructeur (adsorption sur le caroubier sauvage). Les résultats obtenus ont abouti, au processus de décoloration des solutions des deux colorants. Ainsi pour l'adsorption, la

décoloration n'entraîne pas la destruction de la molécule mais seulement son transfert d'une phase à une autre. Ce qui donc nécessitera, des techniques additionnelles plus onéreuses telles que l'incinération ou la mise en décharge spéciale ou la photochimie.

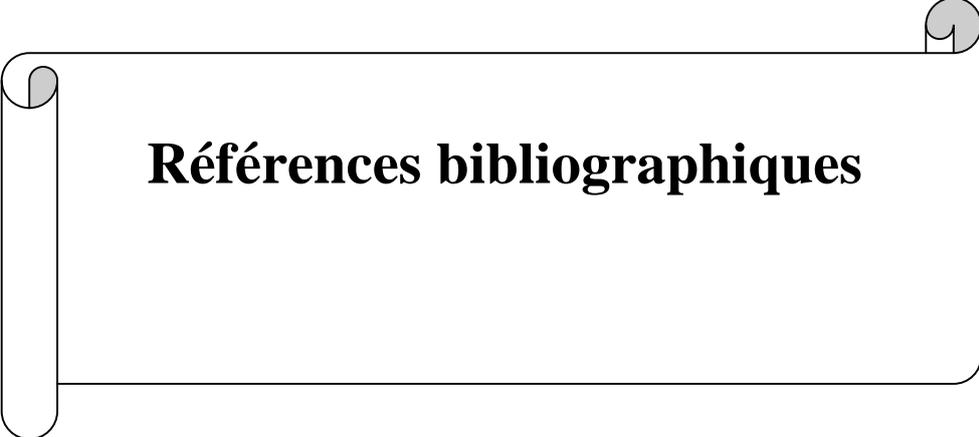
Introduction Générale

La pollution a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques. Le premier responsable de cette pollution est l'industrialisation, car avec le développement technologique plusieurs produits chimiques sont fabriqués et peuvent se retrouver dans l'eau.

Ces pollutions chimiques et particulièrement les colorants ont des incidences plus ou moins graves sur la faune, la flore et les sources d'eau. Leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur et par conséquent la rendant impropre à la consommation voire toxique.

Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux sont utilisées pour la débarrasser de ces contaminants. Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques.

Le travail présenté dans cet exposé, a pour objectif principal de valoriser un déchet forestier algérien très abondant : de comprendre les mécanismes de son interaction, l'application dans le domaine de l'adsorption des colorants cationiques largement utilisés dans l'industrie de textile (le biebrich scarlet et l'éthyle violet).



Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] **BOUGDAH. N**; Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite
Thèse de Magister, Université de Biskra, (2007) p10-11.
- [2] **BARKA .N** ; l'élimination des colorants de synthèse par adsorption Sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur tio2 supporté, Thèse de doctorat en Physico-chimie des matériaux à Caractères Appliqués, Université IBN zohir, (2008) p1.
- [3] **ROBERT .L** ; adsorption. Operations unitaires, les techniques de l'ingénieur traité génie et procédés chimiques, (2003) 2730-1.
- [4] **RAMADE .F**; Ecologie des sources naturels, Masson, Paris, (1978).
- [5] **MEMINTO** ; degreement, technique de l'eau, Parie, (1978).
- [6] **ERPAC** ; traitement des eaux usées et neuves, documentation de SAFILCO, Ain Djasser.
- [7] **CHRISTIAN .B, JEAN .B** ; technique d'épuration des eaux usées.
- [8] **KARA .L** ; diagnosxtidic de l'état de l'environnement, mémoire de fin d'études en écologie et l'environnement, Institue de Biologie, Université de Bejaia, (1994).
- [9] **KEMMER. F. N** ; Manuale de l'eau, technique et documentation, la voiser, paris, (1984).
- [10] **WELHAM. A**; The theory of dyeing , and the secret of life, J. Soc. Dyers Colour, 116 (2000) 140-143.
- [11] **ZOLLINGER .H** ; Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Dyers and Pigments, and Ed, VCH, (1991).
- [12] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revisedthird édition, UK, (1975).
- [13] **ZAWLOTZKI .E** ; thèse de doctorat, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé, Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Université de Marne-la-Vallés, (2004).
- [14] **SCOHFOGLER .H**; Elements of chemical reaction engineering, Second edition (1992).

- [15] **AMIR. T.L; NELIEU. S; KERHOAS. L; EINHORN. J;** Ozonation of chlorophenylurea Pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways. *Sci Total Environ*, (2002) 291, 33-44: <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000272-PDF>.
- [16] **MACOUNOVA. K; HRYSOVA. H; LUDVIK. J; JIRKOVSKY. J;** Kinetics of Photocatalytic Degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles. *J PhotochemPhotobiol A: Chemistry*, (2003), 156, 273-282:<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000272-PDF>.
- [17] **MUNEER. M; THEURICH. J; BAHNEMANN. D;** Formation of toxic intermediates upon the Photocatalytic degradation of the pesticide diuron. *Res ChemIntermed*, (1999), 25, 667- 683.: <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000272-PDF>.
- [18] **KINKENNON. A.E;** Green D.B and Hutchinson B.The use of simulated or concentrated Natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of basagran, diquat and Diuron.
- [19] **SPECHT. K; PLATZE. K. T;** Textile dyes and finishes-Remarksto toxicological and analytical aspects, *Deut.Lebensm.-Rundsch.* 91 (1995)352-359.
- [20] **CHUNG. K. T; FLUK. G. E;** Andrews A.E., Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbio.* 42 (1981)641-648.
- [21] **DESOILLE. H; SCHERRER. J; TRUHAUTER. R ;** Précis de médecine du travail, 5^{ème} Edition Masson, (1987) 838-845.
- [22] **Bliefert. C; Perraud. R;** Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets, Editions de boeck, Bruxelles, (2004) 10.
- [23] **BRINGMANN. G; KUHN. R;** *Ges. Ing*, 80, (1959) 115-120.
- [24] **BANDT. H. J;** *Dische. Fisch. Ztg.* 4, (1957) 170-171.
- [25] **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.
- [26] **SAMIHA. H;** Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse doctorat, l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, (2008) p13.

- [27] **NAIDJA. L;** Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, (2010) p 23.
- [28] **BOUNOUR. I;** Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, (2009) p 3.
- [29] **Raphaël. H;** activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports («medias») application à la conception d'un photoreacteur pilote, thèse doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1(2006), p22-23.
- [30] **Nadjet. H. S;** étude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, thèse doctorat, université de Grenoble et l'université Mentouri de Constantine, (2012) p28.
- [31] **AYRAL. C;** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, université de Toulouse, (2009) p 42.
- [32] **NOUR. B;** modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse, mémoire :magister, université Mentouri-Constantine,(2009) p17-18.
- [33] **KHALFAOUI. A;** Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels, Thèse de doctorat, Université de Mentouri de Constantine, (2012) p22.
- [34] **OSNICK. J;** Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués », Thèse de doctorat, Université de Lyon, (2009).
- [35] **CLER VIL. E;** Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux, Mémoire de d'ingénieur, Université Quisqueya, (2007).
- [36] **GALAUP. S; BAUDOIN. C;** «Droit et politiques des déchets industriels».Déchets Sciences & Techniques, 1, (1996) 4-7.

- [37] **MIRGHAFFARI. N**; Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles». Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1998)
- [38] Ordonnance sur les mouvements de déchets .<http://www.admin.ch/ch/f/rs/8/814.610.fr.pdf>
- [39] **CHOW. S; CORDER. S. E; KENNEDY. R. W; PROTER. L. J; WAHLGREN. H. E**; Properties and uses of bark, Proceeding of xvi iufro world Congress, Division V, (1976) 125-135.
- [40] **TUNNEY. H**; Agricultural waste as fertilizers, In Handbook of organic waste conversion, Edité par Bemick Micheal W.M., Publié par Litton Education Publishing, Inc, 1-35.
- [41] Recueil des nomes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition AFNOR (1985).
- [42] **NECIB. Z**; étude de l'élimination du colorant biebrich scarlet par adsorption sur l'argile HDLs de type Mg-Al-co₃ et le charbon actif, mémoire de master en génie chimique, Université FARHAT ABBAS Sétif, (2012) 30.
- [43] **LAGERGREN. S**; about the theory of so-called adsorption of soluble substances
K Svenska Vetenskapsakad Handl, (1898) 24.
- [44] **W. RUDZINSKI, T.PANCZYK**, The Langmurian adsorption kinetics revised: a farewell to the XXth century theories, Adsorption, 8, (2002) 23.
- [45] **LAMRI. N**; élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magister en chimie, université mentouri de Constantine, Algérienne, (2010) 11.
- [46] **WEBER. W. J; Mc GINLEY. P. M; KTZ. L. E**; Sorption in subsurface systems concept Models and effects on contaminant fate and transport. Water Research, Vol. 25, (1991) 499.
- [47] **SEDIRA. N**; Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister en chimie physique et analytique, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013) 41.

-
- [48] **AKCAY. G; AKCAY. M; YURDAKOC. K;** The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, *Journal of Coll and Interface Sci* 296 (2006) 428-433
- [49] **FUJIWARA. K et al;** Adsorption of platinum (IV), palladium (III) and gold (III) from aqueous solutions onto -l-lysine modified cross linked chitosan resins, *J.Hazard.Mater.*
- [50] **AL MARDINI. F;** Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon Actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, thèse de doctorat en chimie et microbiologie de l'eau, université de Poitiers, (2008) 26.

Résumé :

Notre étude dans ce travail porte sur l'adsorption de deux colorants, anionique (Biebrich scarlet) et cationique (éthyle violet) qui sont traité par HCl et KOH dont l'optique d'améliorer la qualité des eaux naturelles destinées à la consommation. Pour cela nous avons étudié l'influence des quelques paramètres (pH, température, concentration initiale, force ionique etc...). Nous avons constaté que l'équilibre est atteint après 120 min, le pH1 est le pH optimal pour l'adsorption du Biebrich scarlet et le pH=6 est réservé pour l'adsorption de l'éthyle violet. Le modèle de Sips est retenu pour décrire les résultats expérimentaux de l'adsorption du Biebrich scarlet par contre celui de Langmuir décrit d'une manière claire les résultats expérimentaux d'adsorption de l'éthyle violet. Pour décrire les cinétiques d'adsorption des colorants, le modèle du pseudo second ordre semble le plus plausible. L'adsorption des deux colorants est spontanée naturelle et elle est favorable à haute températures (endothermique).

Mots -clés : Biebrich Scarlet, Ethyle violet, déchet forestier, adsorption.

Abstract :

The aim of this study is the adsorption of two dyes, anionic (Biebrich scarlet) and a cationic (Violet ethyl) which are treated with HCl and KOH in order to improve the quality of natural water for future consumption. Biebrich Scarlet (BS) and Ethyl Violet (EV) were studied as a function of dye-adsorbent contact time, initial pH of the solution, initial dye concentration, ion strength and temperature. Results showed that a pH value of 1 is favorable for the adsorption of BS and a pH value of 6 is favorable for the adsorption of EV. Equilibrium time is found after 120 min. Equilibrium data for both treated adsorbents were in accordance with Sips for Biebrich scarlet and Langmuir for Ethyl Violet isotherm models. Sorption kinetics data fitted best to a pseudo-second order model. The biosorption process was also found to be spontaneous and endothermic in nature.

Key words: Biebrich Scarlet, Ethyl Violet, forest waste, adsorption.

_____:

در استتنا في هذا العمل على امتصاص اثنين من الأصباغ (Biebrich القرمزي) و (إيثيل البنفسجية) والتي تتم معالجتها بواسطة حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد البوتاسيوم بهدف تحسين نوعية المياه الطبيعية المعدة للاستهلاك. لهذا قمنا بدراسة تأثير بعض المعلمات (درجة الحموضة، ودرجة الحرارة، والتركيز الأولي، القوة الأيونية). يتم التوصل بعد 120 دقيقة. لوصف حركية امتزاز من الأصباغ، ونموذج من الدرجة الثانية الزائفة يبدو الأكثر قبولاً. الامتزاز اثنين من الأصباغ الطبيعية العفوية وانها تفضل درجات حرارة عالية (ماص للحرارة)

المفتاحية : إيثيل البنفسجية, Biebrich, بقايا