

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ahmed Draïa Adrar



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master en :
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Thème :

Détermination des paramètres physico-chimiques
gouvernant la bio-élimination d'un colorant en milieu
aqueux

Préparé par :

Melle. BOUTADARA Fatima

Melle. MOUCHAHANA Oum Elkheir

Membres de jury d'évaluation :

| | | | |
|-------------------------------|------------------|-------------|--------------------|
| M. BENABDELKABIR Abbas | Président | MAA. | Univ. Adrar |
| M. IDDOU Abdelkader | Encadreur | Pr. | Univ. Adrar |
| M. ARROUSSI Abdelaziz | Examineur | MAA | Univ. Adrar |

Année Universitaire : 2019/2020



Remerciement

Nous remercions ALLAH pour la bénédiction qui ne peut pas être comptée, et à partir de laquelle nous pouvons l'aider à accomplir ce travail. Nous remercions sincèrement le professeur Mr Abdelkader IDDOU et lui adressons nos sincères remerciements.

Qui ne nous a pas épargné de fournir sons expérience a chaque étape que nous passions et nous tenons chaque jour au plus près de nos conseils et guidés et encadreur était le sens du mot et était très gentil avec nous, malgré les difficultés que nous avons toujours encouragées, merci beaucoup.

Nous remercions également,

Les membres du jury de nous avoir fait l'honneur de juger ce mémoire veuillez acceptes l'expression de nous vive gratitude.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribue directement a la fin de notre travail a la fin de l'étude.

Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce travail a

Mon père et ma mère

Mes frères et ma sœur

Toute la famille BOUTADARA

Mon fiancé

A tous ceux qui mes sont chers

Tous mes enseignants tout au long des cycles de mes études

Tout la promotion 2019/2020 génie de procédé

Fatima



Dédicaces

**Je dédie ce travail à
ma mère et mon père qui le dieu infinie**

Mes frères et mes sœurs

Toute la famille mouchahana

Mon marie

A tous ceux qui mes sont chers

**Tous mes enseignants tout au long des cycles de mes
études**

Tout la promotion 2019/2020 génie de procédé

Oum elkheir

TABLE DE MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction.....01

Chapitre I : EAUX USEES, COLORANTS : GENERALITES

| | |
|--|----|
| I-1-LES EAUX USEES | 03 |
| I-1-1- Classification des eaux usées | 03 |
| 1- Eaux usées d'origine domestique..... | 03 |
| 2- Eaux usées d'origine industrielle..... | 03 |
| 3- Eaux usées d'origine agricole :..... | 03 |
| I-1-2- Pollutions des eaux :..... | 03 |
| 1- différents types de rejets :..... | 03 |
| 2- Paramètres indicateurs de la pollution :..... | 04 |
| a)-Demande chimique en oxygène(DCO) | 04 |
| b)-demande biochimique en oxygène (DBO) | 04 |
| c)-Matières en suspension (MES) :..... | 04 |
| d)-pH | 04 |
| I-1-3- Préoccupation majeurs des eaux usées :..... | 05 |
| I-1-4- Traitements des eaux usées :..... | 05 |
| 1- Prétraitement des eaux usées :..... | 05 |
| a)-Dégrillage | 05 |
| b)-Tamisage..... | 05 |
| b)-Dessablage | 05 |
| c)-Déshuilage | 05 |
| 2-Traitement primaire des eaux usées :..... | 05 |
| a)- Décantation..... | 05 |
| b)- Flottation | 05 |
| 3-Traitement secondaire des eaux usées :..... | 06 |
| Traitement physico-chimique | 06 |
| Traitement biologique | 06 |

| | |
|---|----|
| I-2-GENERALITE SUR LES COLORANTS | 09 |
| I-2-1- Définition : | 09 |
| I-2-2- Classifications des colorants :..... | 09 |
| 1- <i>Classification selon leurs structures chimiques</i> | 09 |
| a)- Colorants azoïques..... | 09 |
| b)- Colorants triphénylméthanes..... | 09 |
| c)- Colorants anthraquinoniques | 09 |
| d)- Colorants xanthènes | 09 |
| e)- Colorants indigoïdes | 09 |
| f)- Colorants phtalocyanines | 10 |
| 2- <i>Classification tinctoriale</i> | 10 |
| I-2-3- Natures des colorants..... | 10 |
| 1- <i>Les chromophores</i> | 11 |
| 2- <i>Les auxochromes</i> | 11 |
| I-2-4- Utilisation des colorants :..... | 11 |
| 1- <i>Utilisation en médecine</i> :..... | 11 |
| 2- <i>Utilisation dans l'alimentation</i> :..... | 11 |
| 3- <i>Utilisation dans la teinture</i> | 12 |
| I-2-5- Toxicité et <i>impacts environnementaux</i> des colorants..... | 12 |
| 1- <i>Impacts environnementaux</i> :..... | 12 |
| 2- <i>Toxicité</i> :..... | 12 |
| I-2-6- Techniques de traitement des eaux colorées | 13 |
| 1- <i>Procédés chimiques</i> :..... | 13 |
| a)-Procédés d'oxydation classique..... | 13 |
| b)-Procédés d'oxydation avancés (POA) :..... | 14 |

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

| | |
|------------------------------------|----|
| II.1. TYPES D'ADSORPTION..... | 18 |
| 1. Adsorption physique..... | 18 |
| 2. Adsorption chimique..... | 19 |
| II.2.MECANISME D'ADSORPTION :..... | 20 |

| | |
|---|----|
| II.3. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION..... | 20 |
| II.3.1. Température..... | 20 |
| II.3.2. pH..... | 21 |
| II.3.3. Concentration de l'adsorbat..... | 22 |
| II.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION..... | 22 |
| II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption..... | 22 |
| 1. Classe L..... | 23 |
| 2. Classe S..... | 24 |
| 3. Classe H..... | 24 |
| 4. Classe C..... | 24 |
| II.4.2. Modèles d'adsorption en phase liquide..... | 24 |
| 1. Isotherme de Langmuir..... | 24 |
| 2. Isotherme de Freundlich..... | 25 |
| 3. Modèle de Temkin..... | 25 |
| II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION..... | 26 |
| II.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 26 |
| II.6. TECHNIQUES D'APPLICATION DE L'ADSORPTION..... | 28 |
| II.6.1. Adsorption en mode statique..... | 28 |
| II.6.2. Adsorption dynamique..... | 28 |
| II.7. BIOSORPTION..... | 29 |
| II.8. BIOSORBANTS..... | 29 |
| II. 8.1. Etapes de préparations des biosorbants..... | 29 |
| II.8.2. Facteurs influençant la biosorption..... | 29 |

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

| | |
|--|----|
| III.1. SPECTROPHOTOMETRIE ULTRAVIOLET/VISIBLE..... | 33 |
| III.2. EFFETS DES PARAMETRES PHYSICOCHEMISTIQUES SUR L'ADSORPTION..... | 34 |
| III.3. ETABLISSEMENT DES ISOTHERMES D'ADSORPTION..... | 35 |
| III.4. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)..... | 35 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Contaminants importants des eaux usées et leurs sources..... | 04 |
| Tableau 2 : Classements et description des colorants..... | 10 |
| Tableau 3 : Principaux groupes de colorants..... | 11 |
| Tableau 4 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique..... | 19 |
| Tableau 5 : Equations empiriques et leurs formes linéarités des différentes cinétiques... | 27 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1. Schéma représentatif du procédé coagulation-floculation..... | 06 |
| Figure 2. Schéma représentatif du procédé par disque biologique..... | 07 |
| Figure 3. Schéma représentatif du procédé par Boues Activées..... | 07 |
| Figure 4. Schéma représentatif du procédé par lagunage..... | 08 |
| Figure 5. Schéma représentatif du procédé par Lit bactérien..... | 08 |
| Figure 6. Phénomène d'adsorption..... | 18 |
| Figure7. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux..... | 20 |
| Figure 8. Effet de la température sur l'adsorption..... | 21 |
| Figure 9. Effet du pH de la solution sur d'adsorption..... | 21 |
| Figure 10. Effet de la concentration initiale sur la quantité adsorbée..... | 22 |
| Figure 11. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al..... | 23 |
| Figure 12. Schéma du montage utilisé dans l'adsorption en régime statique..... | 28 |
| Figure 13. Schéma général d'un spectrophotomètre UV/Vis..... | 33 |

Résumé

L'étude présentée dans ce mémoire a pour objectif l'application de matériaux naturels dans le domaine de l'épuration des eaux usées. On s'articulera sur la modélisation cinétique et des isothermes d'adsorption afin d'estimer la capacité d'adsorption maximale et de déterminer l'ordre de la réaction. Cette étude donc est consacrée au procédé d'adsorption en utilisant des matériaux naturels qui sont considérés comme des sous-produits des activités agricoles. Ce qui a été prévu de faire aurait concerné la détermination des paramètres influençant l'adsorption d'un colorant industriel pris comme modèle de pollution. Les résultats nous auraient permis l'établissement des isothermes d'adsorption selon deux modèles Freundlich et Langmuir. Avec les résultats nous aurions pu sélectionner le meilleur matériau pour l'élimination du colorant choisi.

Mots clés : Eaux usées, colorant, matériaux naturels, adsorption, modélisation mathématique.

Abstract

The study presented in this work aims at the application of natural materials in the field of wastewater treatment. We will focus on kinetic modeling and adsorption isotherms in order to estimate the maximum adsorption capacity and determine the order of the reaction. This study is therefore devoted to the adsorption process using natural materials which are considered as by-products of agricultural activities. What was planned to do would have concerned the determination of the parameters influencing the adsorption of an industrial dye taken as a pollution model. The results would have allowed us to establish adsorption isotherms according to two models Freundlich and Langmuir. With the results we could have selected the best material for the removal of the chosen dye.

Key words: wastewater, dye, natural materials, adsorption, mathematic modeling.

المخلص

تهدف الدراسة المقدمة في هذا العمل الي تطبيق المواد الطبيعية في مجال معالجة مياه الصرف الصحي

في هذا العمل سنركز علي النمذجة الحركية ومتساويات الامتزاز من اجل تقدير سعة الامتزاز العضوي وتحديد ترتيب التفاعل لذلك فان هذه الدراسة مخصصة لعملية الامتزاز باستخدام المواد الطبيعية الي تعتبر من المنتجات الثانوية للانشطة الزراعية.

ماكان مخططا للقيام به تعلق بتحديد العوامل التي تؤثر علي امتصاص صبغة صناعية ماخوذة كنموذج للتلوث كانت النتائج ستتيح لنا انشاء متساوي حراري للمتزاز وفقا لنموذج

freundlich و langmuir

بالنتائج كان بإمكاننا اختيار افضل مادة لازالة الصبغة المختارة.

الكلمات المفتاحية: المياه المستعملة، الالوان، مواد طبيعية، الامتصاص، نماذج رياضية.

INTRODUCTION

L'eau est un auxiliaire précieux du développement de l'humanité. Depuis sa naissance, l'homme a intégré son activité dans le cycle naturel de l'eau afin d'y développer sa survie, ses besoins, son agriculture, son développement industriel. Après son utilisation, le précieux liquide usé est rejeté. Dès le départ, les civilisations naissantes vont s'ingénier à trouver des solutions pour maintenir une certaine « hygiène publique », puis, du fait de l'urbanisation des populations, éviter la propagation de la « saleté », éviter tant que faire se peut les infections et les épidémies, puis préserver l'environnement des matières oxydables, de l'azote et du phosphore, source d'intoxication des plans d'eau, jusqu'à, actuellement, envisager les possibilités de recyclage et de réutilisation des eaux usées traitées. (Dagot et Laurent, 2014)

La pollution des eaux, due aux déversements nuisibles, provoquent la dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de sa qualité naturelle (zeghoud 2014). Parmi les polluants, les colorants, sont difficile à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Il est donc nécessaire de limiter, le plus possible, ces polluants en mettant en place des moyens de traitement adaptée (benamrauoi 2014). Cependant, la décoloration des rejets textiles a fait l'objet de très nombreuses études afin d'éliminer ou de récupérer ces composés. Toutefois, l'adsorption demeure la technique la plus préconisée en raison de sa simplicité, son efficacité, sa facilité de mise en œuvre et son faible cout. (yahoui 2017).

Dans ce contexte notre étude a porté sur la bio-élimination d'un colorant dans des milieux aqueux. Les matériaux adsorbants utilisés sont d'origine végétale et sont considérés comme des sous-produits des activités agricoles.

Notre travail est devisé en trois chapitres : le premier présentera des généralités sur l'eau usée et les colorants, le deuxième sera consacré au phénomène d'adsorption. Tous les modèles seront présentés. Et enfin, un troisième chapitre qui présentera les modes opératoires pour expliquer la méthode de travail. Une conclusion viendra clore cette étude. Malheureusement vu la conjoncture actuel, il était impossible d'arriver à nos espérances quant à la finition de ce travail qui s'est contenté de la partie théorique.

Références

Benamraoui F. 2014 Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister. Université de Setif.

Dagot C. et Laurent J. (2014). Module d'enseignement ASTEP. 1ère version. UVED

Yahoui S. et Kerrouche K. 2017. Etude d'élimination des colorants textiles par adsorption sur différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes. Mémoire de master. Université de Bouira.

Zeghoud M. 2014. L'étude de système de l'épuration des eaux usées urbaines par lagunage naturel de village de Méghibra. Mémoire de Master. Université d'El-oued.

CHAPITRE I

EAUX USEES, COLORANTS : GENERALITES

I-1-LES EAUX USEES :

I-1-1- Classification des eaux usées :

1. *Eaux usées d'origine domestique :*

Les eaux usées d'origine domestique comprennent les eaux ménagères (eau de cuisine, lessive.....etc.)et les vannes (en provenance des sanitaires : matières fécales, urines,...) elles constituent un effluent pollué et nocif. Leur étude doit s'effectuer sous le double point de vue, physico-chimique et biologique.

- ✓ Les matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates.....etc.) qui se trouvent dans le résidu sec,
- ✓ les matières organiques qui sont chimiquement détruites lors d'un chauffage a température élevée. [Gacem, 2005]

2. *Eaux usées d'origine industrielle :*

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines artisanales ou commerciales : blanchisserie restaurant, laboratoire d'analyses médicales.... [Yahoui et Kerrouche, 2017]

3. *Eaux usées d'origine agricole :*

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargés d'engrais nitrates et phosphates, sous une forme ionique ou en quantité telle, qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des cours d'eau ou des retenues. [Metahri, 2012]

I-1-2- Pollutions des eaux :

1. *déférents types de rejets :*

Il existe divers sources de pollution de l'eau : (Tableau 1)

Tableau1 : Contaminants importants des eaux usées et leurs sources. [Crini et Badot, 2007]

| Contaminants | Sources |
|-------------------------------------|--|
| Solides (en suspension notamment). | Domestique, industrielle infiltration. |
| Matières organiques biodégradables. | Domestique industrielle. |
| Matières organiques réfractaires. | Industries. |
| Métaux lourds. | Industries, mines. |
| Nutriments. | Domestique, industrie. |
| Solides dissous inorganiques. | Domestique, industrie. |
| Organique pathogènes. | Domestique. |

2. Paramètres indicateurs de la pollution :

L'indicateur vise à évaluer la qualité chimique des eaux et l'atteinte ou non du bon état chimiques. Les principale mesures qu'il faut effectuer sur chaque échantillon sont les paramètres physico-chimiques : demande chimique en oxygène(DCO), demande biochimique en oxygène (DBO), le pH et les matières en suspension (MES).[Bruxelles environnement, 2011, Benyoucef, 2019]

- a- Demande chimique en oxygène(DCO) :** exprimé en mg O₂/ L de solution, c'est la quantité d'oxygène consommée par la totalité des matières organiques et des sels minéraux oxydables existants dans les eaux. [Crini et Badot 2007]
- b- demande biochimique en oxygène (DBO) :** exprimé en mg O₂/L de solution, c'est la méthode globale de mesure de la matière biodégradable en 5 jours. [Crini et Badot 2007]
- c- Matières en suspension (MES) :** exprimé le poids, le volume, et la nature minérale ou organique des particules véhiculées par les eaux usées. [Delevoye, 2005]
- d- pH :** Les organismes sont très sensibles aux variations du pH, et un développement correct de la faune et de la flore aquatique n'est possible que si sa valeur est comprise entre 6 et 9. L'influence du pH se fait également ressentir par le rôle qu'il exerce sur les autres éléments comme les ions des métaux dont il peut diminuer ou augmenter leur mobilité en solution biodisponible et donc leur toxicité. Le pH joue un rôle important dans l'épuration d'un effluent et le développement bactérien. [Metahri, 2012]

I-1-3- Préoccupation majeurs des eaux usées :

La préoccupation majeure que suscitent, en matière de santé, les contaminants contenus dans les eaux sont généralement d'ordre biologique. En effet, les agents biologiques tels que les bactéries et les protozoaires ainsi les sous-produits de désinfection de l'eau engendrent des troubles sanitaires qui peuvent entraîner une mortalité. Ajouter à cela le risque de contamination chimique par les pesticides et les autres polluants organiques, les métaux tels que l'aluminium, l'arsenic et l'uranium...etc.

I-1-4- Traitements des eaux usées :

La technologie du traitement des eaux usées est développée dans la plupart des pays industrialisés. Elle met en œuvre des traitements de plus en plus performants et capables d'éliminer la pollution liée à l'eau.

1. Prétraitement des eaux usées :

Les prétraitements sont des procédés qui permettent d'écarter les substances les plus grossières qui sont susceptibles de gêner les traitements ultérieurs et endommager les équipements. [Selmanlo, 2018]

- a- Dégrillage :** l'installation de grillage se compose d'un canal, du dégrilleur et d'une benne pour les déchets. Le passage entre les barreaux des grilles est soit plus de 3 cm (dégrillage grossier) ou de moins de 3 cm (dégrillage fin). [Bessedik, année ?]
- b- Tamisage :** utilise des grilles dont l'espacement est plus réduit. Il peut compléter cette phase de prétraitement. Cependant il génère beaucoup plus de déchets. [Yahoui et kerrouche, 2017]
- c- Dessablage :** le dessablage a pour but de réduire les graviers, sables et autres particules minérales de diamètres supérieurs à 0,2 mm inclus dans les eaux usées, de manière à éliminer les dépôts dans les canaux et conduits. [Zeghoud, 2014]
- d- Déshuilage :** l'injection de fines bulles d'air dans un bassin permet de faire remonter les huiles et les graisses en surface où elles sont raclées selon le principe de l'écumage. [Aussel, le Bâcle et Dornier, 2004]

2- Traitement primaire des eaux usées :

Il s'y effectue une décantation habituellement sans coagulation chimique primaire, dont le but est d'éviter les matières organiques séparables par sédimentation. [Bakiri, 2007]

- a- Décantation :** la décantation autorise à faire passer l'influent à faible vitesse à partir d'un bassin de manière à ce que les matières en suspension puissent sédimenter. [Selmanlo, 2018]

b- Flottation : est un opération de séparation liquide-solide basée sur la formation d'un ensemble appelé attelage, formé des particules à éliminer, des bulles d'air et des réactifs plus léger que l'eau.[Cardot, 1999]

3- *Traitement secondaire des eaux usées :*

Dans cette étape de traitement on a le traitement physico-chimique et le traitement biologique

a- Traitement physico-chimique : c'est l'opération de coagulation-floculation (figure 1). Ce procédés permet d'éliminer les MES et les particules colloïdales qui ne peuvent décanter par elles-mêmes. Le choix de la coagulation doit tenir compte de l'innocuité du produit et son coût. Les sels de fer ou aluminium trivalents ont été, et continuent d'être, largement utilisées dans tous les traitements de coagulation d'eau. [Selmanlo, 2018] [Crini et Badot, 2007]

La coagulation : a pour objectif d'attirer l'agrégation de particules colloïdales qui présentent un comportement très stable en solution. [Adler, 2005]

La floculation : après avoir été déstabilisées, les particules colloïdes ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres, pour former des microflocs puis des flocs plus volumineux et décantables. [Bessedik, année ??]

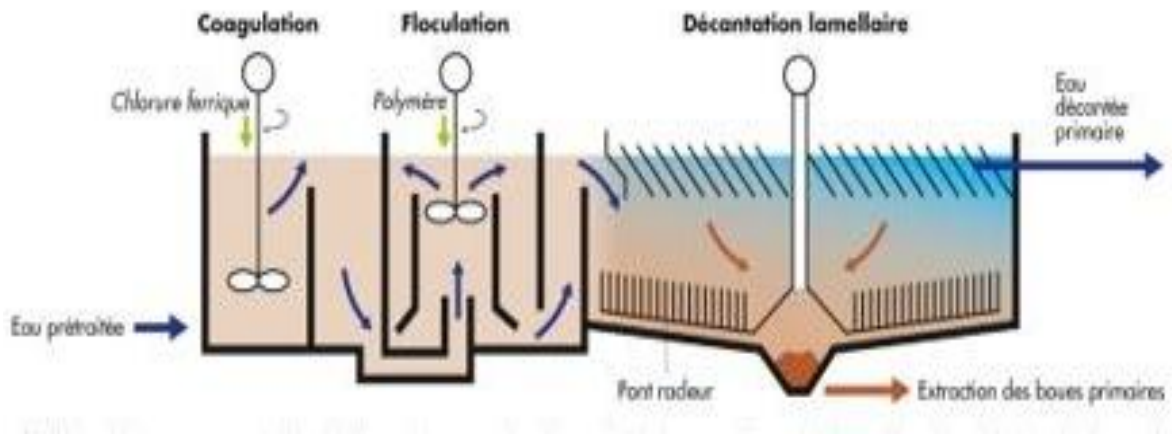


Figure 1. Schéma représentatif du procédé coagulation-floculation.

(<https://www.google.com/search?station+dpuration+des+eaux+par+coagulation-floculation>)

b- Traitement biologique : le traitement biologique est le procédé le plus utilisé pour restaurer la qualité de l'eau en la débarrassant de ces principales impuretés. Il existe plusieurs types de procédés d'épuration par voie biologique. On distingue :

Disque biologique : les microorganismes sont fixés sur un disque semi immergés et tournant lentement, autour d'un axe horizontale (figure 2). La biomasse est alternativement mouillée par les eaux résiduaires et aérée par l'air ambiant. [Bakiri, 2007]

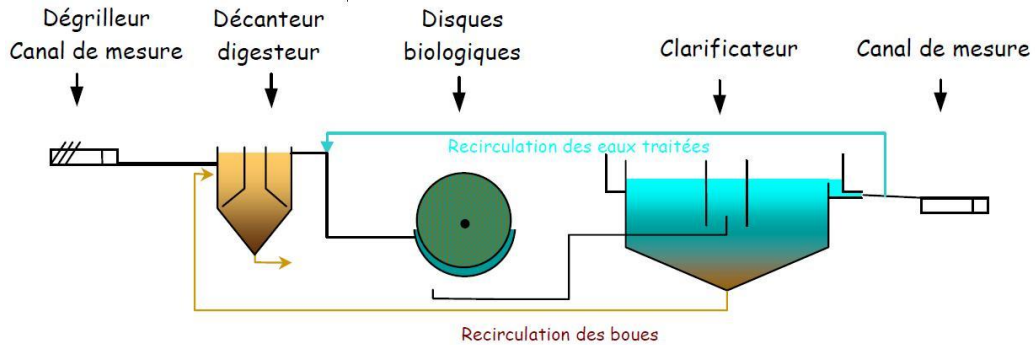


Figure 2. Schéma représentatif du procédé par disque biologique.
 (<https://www.google.com/search?disque+biologique+epuration>)

Boues activées : Les bactéries et leurs déchets de fonctionnement forment, dans un clarificateur, des boues qui sont ensuite traitées et utilisées pour la fertilisation (figure 3). Une recirculation des boues est assurée pour éviter une trop grande perte en bactéries. [Moulin et al., 2013]

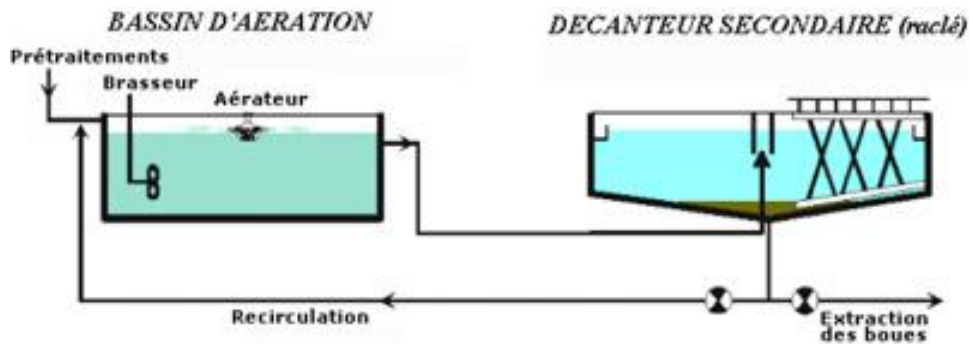


Figure 3. Schéma représentatif du procédé par Boues Activées.
 (<https://www.google.com/search?Boue+Activée+epuration>)

Lagunage : c'est un procédé d'épuration des eaux usées basé sur la circulation des effluents dans une série de bassins à des durées assez longues, suffisantes pour réaliser les processus naturels de l'autoépuration. Il est réalisé dans les régions ensoleillées et dans des bassins de faible profondeur. [Dhaouadi, 2008]

On distingue deux types du lagunage :

Le lagunage naturel : assuré par un long temps de séjour, de plusieurs bassins étanches disposés en série (figure 4). Le mécanisme du lagunage naturel est basé sur la photosynthèse. La tranche supérieure d'eau de bassin est exposé à la lumière qui permet la prolifération des algues qui produisent l'oxygène nécessaire au développement et le maintien des bactéries aérobies, responsable de la dégradation de la matière organique. [Perera et Baudot, 1991]

Le lagunage aéré : ce sont de vastes bassins constituant un dispositif très proche à celui du procédé à boues activées à faible charge. Une insufflation d'air ou oxygénation au moyen d'aérateurs de surface apporte l'oxygène nécessaire. [Zeghoud, 2014]

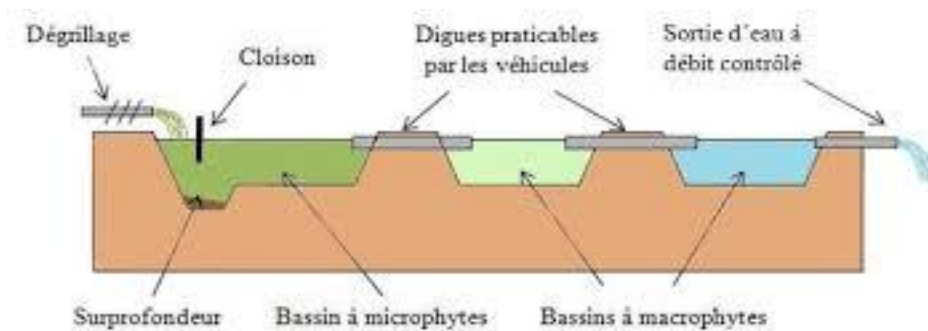


Figure 4. Schéma représentatif du procédé par lagunage.

(<https://www.google.com/search?lagunage+naturel>)

- **Lits bactériens** : ce procédé est utilisé depuis les années 60 et au début des années 70 (figure 5). L'arrivée des filières à boues activées a considérablement freiné son développement. Le système est remis au goût du jour grâce à son coût énergétique faible et son exploitation facile. Le principe de cette méthode consiste à faire ruisseler les eaux usées, préalablement décantées sur une masse de matériaux poreux ou caverneux qui sert de support aux microorganismes épurateurs. [Chekroun, 2013]

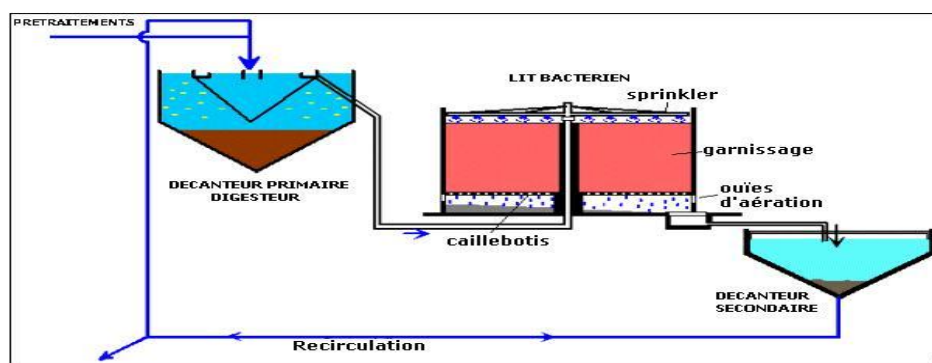


Figure 5. Schéma représentatif du procédé par Lit bactérien.

(<https://www.google.com/search?lit+bacterien+epuration>)

I-2-GENERALITE SUR LES COLORANTS :

I-2-1- Définition :

Le colorant est une substance chimique ayant la capacité de teindre une fibre ou tout support avec lequel il y a une affinité particulière. L'affinité des colorants organiques acides et basiques est particulièrement développée pour les fibres, ce qui explique leur persistance dans l'environnement. [Tarkwa, 2019]

I-2-2- Classifications des colorants :

Les colorants textiles sont classés de deux façons différentes :

1- Classification selon leurs structures chimiques :

Dans cette catégorie, les colorants sont classés selon la similitude de structure chimique (caroténoïde, indigoïde, quinonoïde, diphenylméthane...etc.).[Nambela et al., 2020]

- a- Colorants azoïques :** sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. [Bentahar, 2016]
- b- Colorants triphénylméthanés :** composés de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans de nombreux colorants. [Bentahar, 2016]
- c- Colorants anthraquinoniques :** représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances Blue et turquoise ils complètent les colorants azoïque jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorant est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène. [Nait Merzoug, 2014]
- d- Colorants xanthènes :** sont les composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Leur propriété de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. [Nait Merzoug, 2014]
- e- Colorants indigoïdes :** tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent aussi les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo. Ils causent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. On utilise les colorants indigoïdes comme additifs colorés dans les produits pharmaceutiques. [Nait Merzoug, 2014]

f- Colorants phtalocyanines : ont une structure complexe basée sur l'atome centrale de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par une réaction du dicyanobezene en présence d'un halogène métallique (Cu, Ni, Co, Pt). [Ben Mansour, 2015]

2- Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine 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. [Rangabhashiyan et al., 2013]

Le tableau ci-dessous rassemble les colorants utilisés dans l'opération de coloration des textiles. [Démirbas, 2009]

Tableau 2 : Classements et description des colorants.[Démirbas, 2009]

| Classe de colorant | Description |
|--------------------|--|
| Acides | Composés anionique, hydrosolubles, appliqué dans les bains de teinture faiblement acides, colorants très lumineux. |
| Réactifs | Composés hydrosolubles et anioniques, classe de la majorité des colorants. |
| Soufrés de cuivre | Composés organiques contenant du soufre. Soluble dans l'eau, Les colorants les plus anciens et les plus complexes. |
| Dispersé | Non hydrosoluble. |
| Directs | Composés hydrosolubles et anioniques, peuvent être appliqués directement sur la cellulose sans mordant. |

I-2-3- Natures des colorants :

Ses colorants se caractérisent par leurs capacités à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700nm). La couleur est intimement liée à la structure et à la composition des molécules du colorant. C'est ainsi qu'en 1978 le chimiste Witt avait remarqué que les colorants comportaient dans leur molécules des groupements dits chromophores présentant des insaturations. La molécule qui le contient devient chromogène et il y a des groupements « auxochromes ». [Larbi, 2008]

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donné comme suit :

1. Les chromophores :

Sont des systèmes à liaisons π conjugués ou des complexes des métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après adsorption du rayonnement lumineux entre des niveaux d'énergie propres à chaque molécule. [Lemlikchi, 2012]

2. Les auxochromes :

Sont des groupes d'atome ionisables capables de changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore. Ils permettent la fixation des colorants sur la substance. [Bentahar, 2016]

Le tableau présente les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante :

Tableau 3 : Principaux groupes de colorants. [Ben Mansour, 2015]

| Groupe chromophores | Groupe auxochromes |
|---|--|
| Azo (-N=N-) | Amino (-NH ₂) |
| Nitroso (-N=O) | Nethylamino (NHCH ₃) |
| Carbonyle (>C=O) | Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂) |
| Vinyle (-C=CH ₂) ou methine (>C=) | Hydroxyle (-OH) |
| Nitro (-NO ₂) | Alkoxy (-OR) |
| Thriocarbonyle (>C=S) | |

I-2-4- Utilisation des colorants :

1. Utilisation en médecine :

A l'usage pharmaceutique on peut noter le jaune quinoléine qui est utilisé chimiquement pur. Comme la plus parts des composés organiques sont dotés des propriétés antiseptiques, certains colorants sont utilisés pour les mêmes raisons tel que le bleu de méthylène, chimiquement pur et exempt de zinc utilisé en thérapeutique comme antiseptique, ainsi que le violet cristal qui est employé comme bactériostatique. [Gacem, 2005]

2. Utilisation dans l'alimentation :

Les colorants alimentaires sont les composés organiques qui peuvent être fabriqués ou extraits des pigments végétaux naturels. Ils sont ajoutés aux aliments pour rehausser leur couleur. Ils possèdent aussi des propriétés nutritionnelles. [Gacem, 2005]

3. Utilisation dans la teinture :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles : [Ahtab, 2014]

- ❖ Teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres ;
- ❖ Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- ❖ Teinture du cuir et des fourrures ;
- ❖ Teinture du papier et du parchemin ;
- ❖ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- ❖ Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- ❖ Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- ❖ Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- ❖ Préparation des encres.

I-2-5- Toxicité et impacts environnementaux des colorants

1. Impacts environnementaux :

Les problèmes environnementaux associés aux colorants résiduels dans les eaux usées constituent une préoccupation importante aussi bien pour l'industriel que pour le législateur environnementaliste. Les effets polluants des colorants dans l'environnement aquatique peuvent être toxiques en raison de leur accumulation dans les sédiments, les poissons et d'autres formes de vie aquatique (bioaccumulation). [Tarkwa, 2019]

2. Toxicité :

Pour éviter la toxicité des substances chimiques dans la vie quotidienne, on utilise la dose qui provoque une conséquence particulière sur l'espèce de population dégagée au toxique (DE₅₀ ou CE₅₀). Si l'effet est mortel, c'est la dose mortelle (létale) (DL₅₀ ou CL₅₀) est pris en compte. [Larbi, 2008]La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phthalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules. [Guesmia, 2015]. L'emploi massif des colorants dans l'alimentation et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humaine, ont incité les pouvoirs publics à légiférer leur utilisation et à les classer. [Aliouche, 2007]

I-2-6- Techniques de traitement des eaux colorées :

Les techniques pour éviter la présence des colorants dans les eaux sont développées ces dernières années, on peut citer quelques procédés chimiques et physico-chimiques :

1. Procédés chimiques :

- a- **Procédés d'oxydation classique** : les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCL), l'ozone (O₃) ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxique réfractaire à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène, est le procédé utilisé en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration. [Benamraoui,2014]
- **L'ozonation** : L'ozone (O₃), oxydant puissant, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement « in situ » grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec. L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [Ben Mansour et al,]
 - **Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)** : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédés, utilisés avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques. [Cherguiaet Mehdi, 2019]
 - **Le l'hypochlorite de sodium (NaOCL)** : il s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit, notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants. [Zeggai et Kherchouche, 2018]

b- Procédés d'oxydation avancés (POA) :

Sont basés sur la génération d'un radical OH^\bullet qui est un oxydant très fort et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires.

Ci-dessous les principales méthodes de génération de ce radical : [Bentahar,2016]

- **Ozone/ peroxyde d'hydrogène :** les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), principaux oxydants de cette combinaison, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. [Larbi, 2008]
- **L'oxydation photochimique :** a été proposée ces dernières années comme technique alternative aux méthodes d'oxydation chimique classique. Elle est fondée sur l'utilisation d'un rayonnement UV qui permet de photo dégrader les polluants aromatique (colorants, pesticides), les phénols et les métaux. [Crini et Badot, 2011]

Références

- Adler E. 2005. Eléments sur l'épuration des eaux usées et la gestion des sous-produits de l'assainissement. centre d'affaires des monts d'or. France.
- Ahtab. O.2014. Extraction des colorants d'un élément et leur caractérisation. Mémoire de licence. Centre Universitaire de Saida.
- Aussel H., Le Bâcle C. et Dornier G.2004. Traitement des eaux usées. Institut national de recherche et de sécurité .France.
- Bakiri Z.2007. Traitement des eaux usées par des procédés biologiques classique : expérimentation et modélisation. Mémoire de magister. Université de Setif.
- Bessedik M. guide de (traitement et l'épuration de l'eau).université de Tlemcen.
- Benamraoui F.2014 Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister. Université de Sétif.
- Ben Mansour H, 2015.les colorants textiles source de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Université de Caen, Basse Normandie, France.
- Bentahar Y. 2016 Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat Université De Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences.
- Benyoucef F. 2019. Suivi de l'effet des paramètres physico-chimiques sur les cinétiques d'adsorption d'un colorant textile. Mémoire de Master. Université de Mostaganem
- Bruxelles Environnement. 2011. Indicateur : état chimique des eaux souterraines. Cardot C. 1999
- Cherguia. S et Mehdi. H. 2019. Elaboration du chitosane à partir de la chitine de crevette rouge *Aristeus antennatus*, Appliqué à l'adsorption du Bleu de Méthylène. Mémoire de Master. Universitaire de Mostaganem.
- Crini G. et Badot P.M. 2007. Traitement et épuration de l'eau industrielle polluée. Ed. Presses universitaires de Franche-Comté.
- Démirbas A. 2009. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. Université de Tlemcen.
- Delevoye J. P.2005.Guide de l'assainissement des communes rurales. Agence de l'eau. France.
- Dhaouadi. H. 2008.Traitement des Eaux Usées Urbaines « Les procédés biologiques d'épuration » Université Virtuelle de Tunis.

Gacem. Y.2005. Contribution a la valorisation des boues de station d'épuration dans le traitement des eaux usées industrielles. Mémoire de magister. Centre universitaire de Saida.

Guesmia. S.2015. L'adsorption du colorant (bleu de méthylène) et du chrome III sur la bentonite. Mémoire de Master. Université de Biskra.

Larbi F. 2008. Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. memoire de magister. Université d'Oran.

Lemlikchi W, 2012. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-precipitation. these de doctorat. Université de Tiziouzu.

Metahri. M. 2012. Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de doctorat. Université de Tizi-Ouzou

Moulin S, Rozen-Rechels D, Stankovic M.2013.Traitement des eaux usées. Centre d'Enseignement et de Recherches sur l'Environnement et la Société. Environmental Research and Teaching Institute. France.

Nambela L., Liberato. V et Quintino. M. 2020. A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants. Journal of Cleaner Production. 246.

Nait merzoug 2014 Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants organiques. Mémoire de magister. Université de Souk-ahras.

ONEMA Agence de l'eau.2017. L'épuration de l'eau.

Perera P. et Baudot B. 1991. Procédés Extensifs D'épuration Des Eaux Usées. Guiden° 91/271. France

Selmanlo. M.2018. Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium. Mémoire de Master Université deKhemis Miliana.

Solène. M, David. R et Milena. S. 2013. Traitement des eaux usées. Ecole Normale Cereserti. france

Tarkwa M. J-B.2019. Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton : Optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants. Thèse de doctorat. Université Paris-Est et Université de Yaoundé I.

Zeggai S. et Kherchouche L. 2018. Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. Mémoire de Master. Université de Khemis Miliana.

Zeghoud M. 2014. L'étude de système de l'épuration des eaux usées urbaines par lagunage naturel de village de Méghibra. Mémoire de Master. Université d'El-oued.

Yahoui S. et Kerrouche K. 2017. Etude d'élimination des colorants textiles par adsorption sur différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes. Mémoire de master. Université de bouira.

CHAPITRE II

GENERALITE SUR L'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface physico-chimique spontané traduisant une modification de concentration à l'interface de deux phases immiscibles. Elle peut être définie comme étant le phénomène de fixation des ions ou des molécules à la surface d'un solide par le biais des interactions de type physique ou chimique (Bouacherine, 2013). Cette fixation dépend à la fois de l'interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat lui-même (Mahajoub et al., 2008).

C'est un processus complexe au cours duquel des molécules viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant. Les forces mises en jeu, sont des interactions physico-chimiques selon la nature du système. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat (Maiza, 2000).

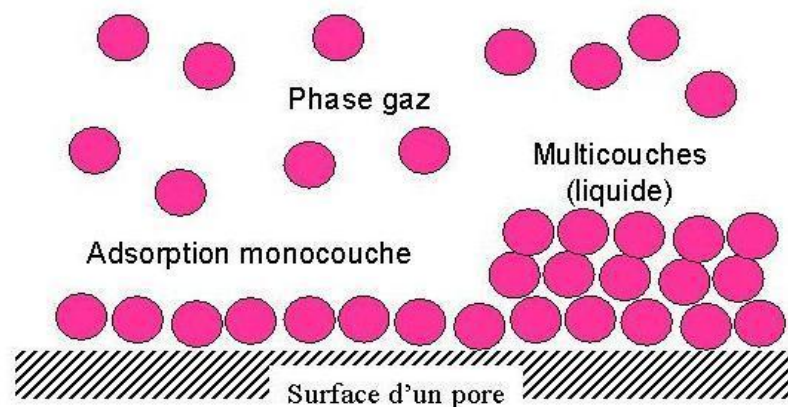


Figure 6 : Phénomène d'adsorption (Crowell, 1967).

II.1. TYPES D'ADSORPTION

Deux types sont distingués : adsorption physique ou adsorption chimique.

3. Adsorption physique

Elle met en jeu des forces intermoléculaires de type Van Der Waals et liaison hydrogène entre l'adsorbant et l'adsorbat (Beldjilali, 2010). Ce phénomène se réalise entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du même solide.

Elles existent quelle que soit la nature du solide et de molécules d'adsorbats. Ce type d'adsorption est très rapide et il est caractérisé en outre, par sa réversibilité relativement facile. (Derafa, 2014)

4. Adsorption chimique

Elle résulte de l'interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert entre le solide et les molécules de soluté (Larakeb, 2015), Il s'agit d'un transfert de charge et d'une distribution de celles-ci entre l'espace adsorbé et l'adsorbat. Ceci aboutit à la formation de liaison forte à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 Kcal/mol et l'adsorption est irréversible. (Neji et al., 2009)

Tableau 4 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Millot, 1964).

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|------------------------------------|---|---|
| Types de liaison | Liaison de Van Der Waals | Liaison chimique |
| Température de processus | Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat | Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat |
| Individualité des molécules | L'individualité des molécules est conservée | Destruction de l'individualité des molécules |
| Désorption | Facile | Difficile |
| Cinétique | Rapide, indépendante de la température | Très lente |
| Chaleur d'adsorption | Inférieur à 10 Kcal/mole | Supérieur à 10 Kcal/mole |
| Energies de liaison | 0 et 40 KJ/mol | > 40 KJ/mol |
| Etat de surface | Adsorption en plusieurs couches possible | Adsorption en monocouche |

II.2.MECANISME D'ADSORPTION :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes (Barka, 2008). La figure représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. (Zahaf 1017)

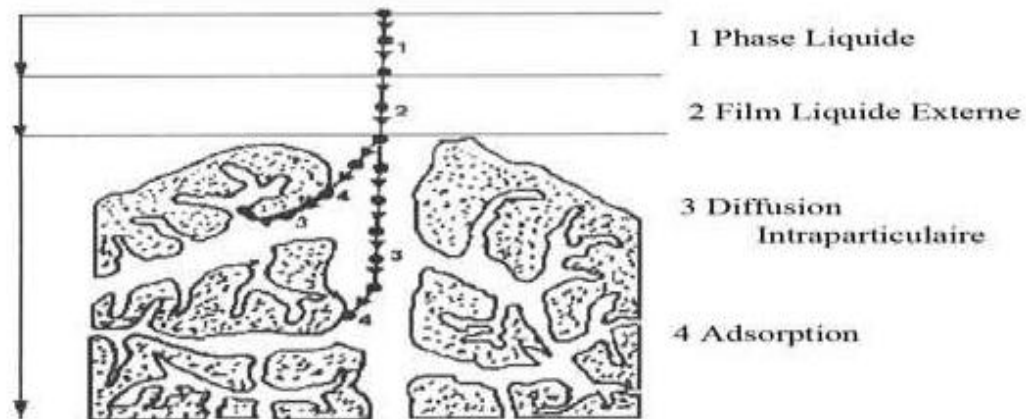


Figure 7 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Oubagha, 2011).

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

II.3. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

L'adsorption des liquides par les solides est parfois difficile à interpréter à cause de nombreux facteurs qui l'influencent. Les connaissances que l'on peut dégager de quelques données mettent en évidence l'influence de ces facteurs sur l'évolution de l'adsorption. (Jimmy, 2001)

II.3.1. Température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique (Errais, 2011).

Donc toute réaction exothermique, est favorisée par les basses températures. (Marsteau 2006)

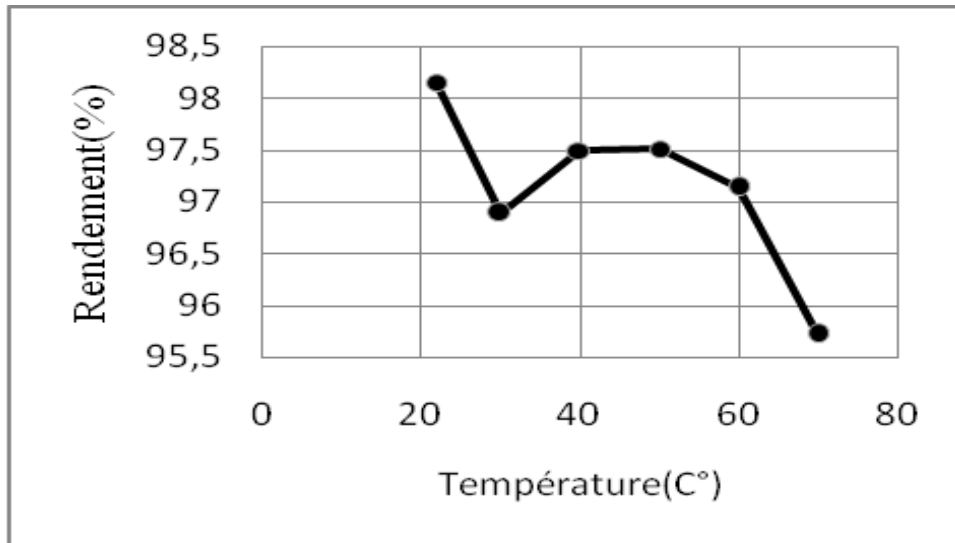


Figure 8: Effet de la température sur l'adsorption (Ben Mansour et al., 2001).

II.3.2. pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puis qu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et la forme chimique de l'adsorbat (Gupta, al., 2011). L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre (Eckenfelder, 1982).

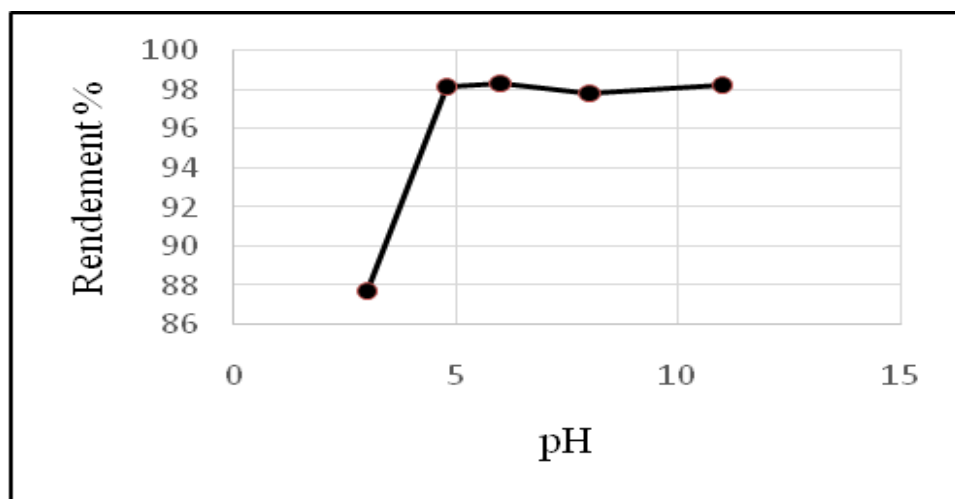


Figure 9: Effet du pH de la solution sur d'adsorption (Dbik et al., 2014).

II.3.3. Concentration de l'adsorbat

Pour des faibles concentrations de produits dissous, le taux d'adsorption suit généralement la loi de Freundlich, avec l'accroissement de la concentration ; on observe parfois que l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative, mais il est difficile de prévoir de façon quantitative la variation de la substance dissoute (Rethver, 1984).

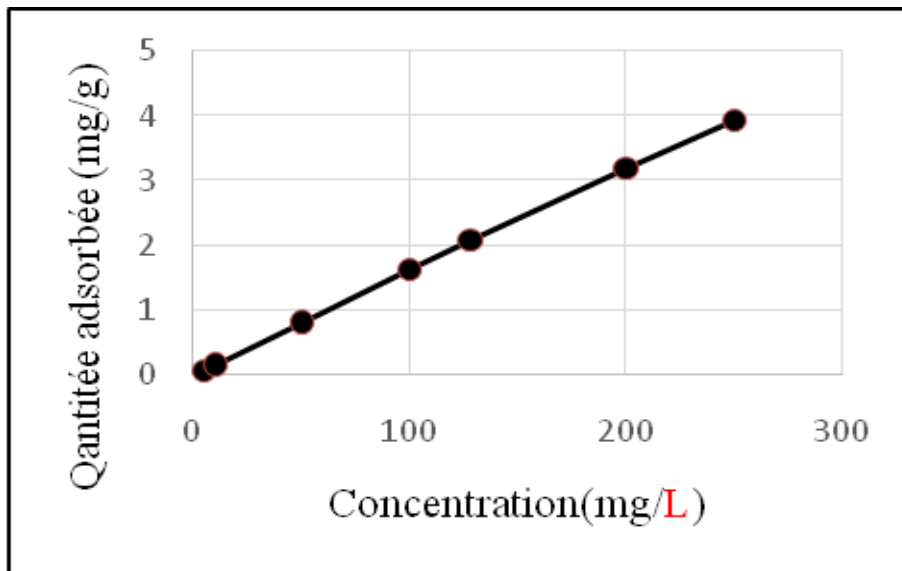


Figure 10: Effet de la concentration initiale sur la quantité adsorbée (Dbik et al., 2014).

II.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme (Giles et al., 1974). Si on représente respectivement les différentes quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles du soluté à l'équilibre; on obtient ainsi, ce que l'on appelle «l'isotherme d'adsorption» qui est une caractéristique pour chaque couple adsorbant/adsorbât à une température donnée (Daoud, 2007).

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

La figure illustre la forme de chaque type d'isothermes. Cette classification tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses (Giles et al., 1974) :

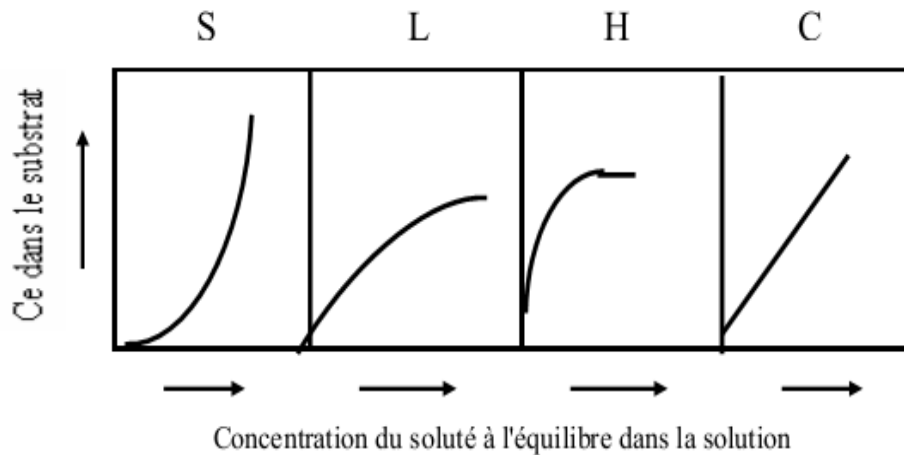


Figure 11 :Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

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

5. Classe L

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

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (Giles et al, 1974).

6. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (Giles et al., 1974).

7. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (Giles et al., 1974).

8. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Giles et al., 1974).

II.4.2. Modèles d'adsorption en phase liquide

A l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre la phase fluide et solide, qui peut être modélisée. En effet, le modèle physique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il existe plusieurs modèles les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin (Yao, 2000).

4. Isotherme de Langmuir

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de Langmuir qui repose sur un certains nombres d'hypothèses :

- L'adsorption se produit seulement sur des sites spécifiques.
- L'adsorption maximale complète une couche mono moléculaire.
- Les sites sont énergiquement homogènes.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'isotherme de Langmuir rend mieux compte de ce que souvent l'adsorption pourrait tendre vers limite quand la concentration du soluté va en croissant (Bounour, 2009). L'isotherme est représentée par l'équation suivante (Yahiaoui, 2012)

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Q_m : quantité maximale d'adsorption (mg/g), K_L : constante de Langmuir (l/mg), C_e : concentration à l'équilibre du soluté (mg/l), Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

5. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme : (Zermane, 2010)

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), C_e : concentration de l'adsorbé à l'équilibre (mg/L), K_F : et n : constantes de Freundlich.

Cette formule est exploitée sous sa forme linéaire :

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

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $(\frac{1}{n})$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

L'équation de Freundlich a été utilisée avec succès pour ajuster les données expérimentales pour de nombreux systèmes liquide-solide, mais l'un des principaux inconvénients de cette équation, est qu'elle ne tend pas vers une valeur limite lorsque la concentration d'équilibre augmente (Kumar, 2007).

6. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante : (Stoeckli, 1990)

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e$$

R: Constante des gaz parfaits (8,314 K J/ mol), C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L), T : Température absolue, ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption en (J/mol), K_T : constant de Temkin.

II.5. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) (Amirouche, 2011). Il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que le polluant en solution s'équilibre éventuellement avec la phase solide. L'allure de la courbe à l'équilibre donne un certain nombre de renseignements sur les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption (Gourdon, 1997).

II.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination du mécanisme réactionnel, plusieurs modèles peuvent servir la modélisation de la cinétique réactionnelle d'une adsorption. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit, se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption (Pascaud, 2012). Le Tableau représente les équations empiriques et leurs formes linéarités des différents modèles utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption (Ladjal, 2013).

Tableau 5 : Equations empiriques et leurs formes linéarités des différents cinétique (Ladjal, 2013).

| Modèle | Equation | Equation linéaire | Paramètres |
|--|---|--|--|
| Pseudo 1^{er} ordre (Lagergren) | $Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$ | $\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t$ | Q_e (mg/g) ; k_1 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹) |
| Pseudo 2nd ordre (Hoet McKay) | $Q_t = k_2 \times Q_e^2 \times \frac{t}{(1 + k_2 p \times Q_e \times t)}$ | $\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_2 \times Q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{Q_e}\right)$ | Q_e (mg/g) ; k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) Vitesse initiale d'adsorption (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹) |
| Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris, 1963) | $Q_t = k \times t^{0.5}$ | $Q_t = k \times t^{0.5} + C$ | k (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹) : constante de diffusion intra particulaire du soluté. |

II.6. TECHNIQUES D'APPLICATION DE L'ADSORPTION

II.6.1. Adsorption en mode statique

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis contact avec le solide. Ces essais permettent de juger l'efficacité des différents adsorbants et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimique sur le phénomène d'adsorption (Boukrah, 2008).

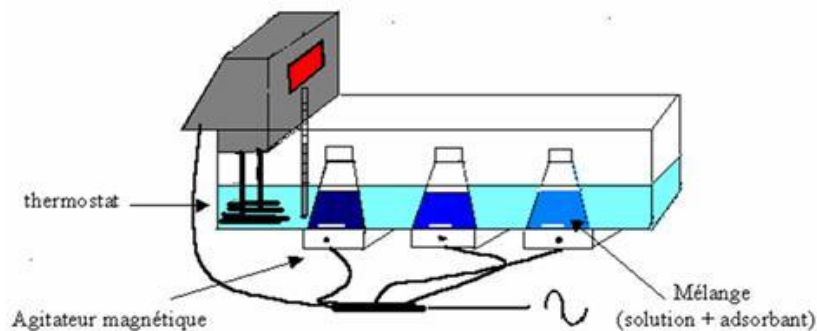


Figure 12 : Schéma du montage utilisé dans l'adsorption en régime statique (Dbik et al 2014).

L'adsorption statique consiste à mettre en contact dans un espace clos, un mélange liquide avec un adsorbant. La diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange peut être suffisamment importante pour être mesurée. La quantité adsorbée en masse à l'équilibre, s'écrit (Jella. D et al1995).

$$Q_a = \frac{V}{m_a}(C_0 - C_e)$$

Q_a : quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g) ; V : volume de la solution (L) ; m_a : la masse de l'adsorbant (g) ; C_0 : concentration initiale du composé dans le mélange (mg/L) ; C_e : concentration à l'équilibre du composé dans le mélange (mg/L).

II.6.2. Adsorption dynamique

C'est l'étude de l'évolution du phénomène d'adsorption dans un lit d'adsorbant traversé par un courant d'adsorbant. Dans l'adsorption dynamique, on force le gaz ou le liquide à traverser le lit d'adsorbant. Lorsque le mélange est liquide, l'opération prend le nom de percolation. On arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la qualité requise, on procède alors à la régénération de l'adsorbant (Amrouche, 1996).

II.7.BIOSORPTION

La biosorption est un terme qui décrit l'élimination des métaux lourds par la liaison passive à la biomasse non vivante dans une solution aqueuse (Thomas et al., 2003). Ce processus indépendant de l'énergie les ions de métaux lourds sont adsorbés sur la surface cellulaire ou les sites actifs des biosorbants (Aghababai et Esmaeil, 2020). Cela implique que le mécanisme de l'élimination n'est pas contrôlé métaboliquement. En revanche, le terme de bioaccumulation décrit un processus actif par lequel l'élimination des métaux nécessite l'activité métabolique d'un organisme vivant (Thomas et al., 2003).

II.8.BIOSORBANTS

Parmi les nombreux types de biosorbants : Les bactéries, les algues, les champignons, la peau des animaux et des fruits, les résidus de plantes, les boues activées et les biopolymères... La séparation des biosorbants des solutions devrait être économique, rapide et hautement performante. Parmi les caractéristiques des adsorbants : Forte résistance mécanique, stabilité thermique et bonne résistance chimique, la régénéralité et la réutilisation (Wang et al., 2017 ; Nadeem et al., 2016).

II. 8.1. Etapes de préparations des biosorbants (xin et al., 2017)

1. Recueillir le biosorbants.
2. Rincer à l'eau distiller et filtrer.
3. Séchage.
4. Traitement pour améliorer les propriétés biosorbants et les groupes fonctionnels.
5. Maintenir un bon état.

II.8.2. Facteurs influençant la biosorption (Fatthy, 2011):

1. pH de la solution.
2. Température du milieu.
3. Force ionique de la solution.
4. Dosage du biosorbants.
5. Taille du biosorbant.
6. Concentration initiale de soluté.
7. Agitation.

Référence

A. Dbik, N. El Messaoudi et A. Lacherai(2014). Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène. 5 (S2) (2014) 2510-2514. Agadir- Maroc.

Ali Aghababai et BeniAkbar Esmacil. 2020. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. Environmental Technology & Innovation 100503. Tehran, Iran.

Amirouche. L. 2011. Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, Algérie.

Amrouche. D, Drouiche. A. 1996. Adsorption des acides humiques par une bentonite Algérienne. Mémoire d'ingénieur d'état, Université de Blida,

Barka N. 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibnzohr Agadir, N°65, p40-65.

Beldjilali, H. 2010. Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'hydroxyde double lamellaire sur l'adsorption : Application sur un colorant textile. Mémoire de magister en chimie industrielle. Université Mohamed Boudiaf Oran.

Bouacherime, S. 2013. Elimination des polluants spécifique par adsorption sur charbon actif et argile traitée. Mémoire magister en chimie physique option traitement des eaux. Univ. Mohamed chérif messaadia. Souk-Ahras p.137

Bounour. I. 2009. 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, Ecole nationale Supérieure polytechnique.

Boukrah. H. 2008. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955, Skikda

Crowell, A.D. 1967. The solid-Gas Interface, Edward Arnold Ltd, London, Volume I.

Daoud. T. 2007. Bio sorption simultanée du plomb et du fer sur une biomasse morte *Streptomyces rimosus*. Ecole nationale polytechnique -enp- Elharrach.

Derafa. G. 2014. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de magister, Univ. ferhat abbas-setif-1.

Eckenfelder, ww (1982). Gestion des d'eau usée urbaines et industrielles. Technique et Documentation, Lavoisier.

- Errais, E. 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques ; Strasbourg.
- Fathy Mohamed Morsy. 2011. Hydrogen production, Heavy metals Biosorption Cd^{2+} Zn^{2+} by Waste Escherichia coli biomass. International journal of hydrogen 3614381e14390.
- Gourdon, R. 1997. Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Rapp. Sci., p. 224.
- Giles C., Smith D. 1974. Colloid Interf, Sci, Vol 47, p755-765
- Gupla K, Gupta, B ,Rastogi , A, Agarwal, S, Nayak, A. 2011. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. Water res; 45:4047-55.
- Jella. D, Amar. M, Abbas. Y. 1995. Etude des propriétés adsorptives dicitionnées par la méthode en batch chromatographique en phase gazeuse. Mémoire d'ingénieur d'état, ENP.
- Jimmy. L, Humphre. Y, George. E, Keller. L. 2001. Techniques sélection, dimensionnement. Dunod
- Ladjal, N. 2013. Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. Mémoire Magister en Chim. Univ. M'sila.
- Larakeb, M. 2015. Elimination du zinc par adsorption et par coagulation floculation. Thèses de doctorat en hydraulique ; université Mohamed khider ; Biskra.
- Mahjoub, B.M, Ncibi C, et Seffen M. 2008. Adsorption d'un colorant textile réactif sur un bisorbant non-conventionnel : Les fibres de posidonie. Can, J. Chen. Eng, Vol 86.pp 23-29.
- Maiza, H. 2000. Modilisation de cinétique d'adsorption dans les cas du phenol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. Ingénieur d'état, Ecole National Supérieur Polytechnique p, 3,4.
- Millot G. 1964. Géologie des argiles. Edition Masson, Paris.
- Nadeem, R, Manzoor , Q, Iqbal , M , Nisar ,j. 2016. Biosorption of pb(II) onto immobilized and native mangifera indica waste biomass. J.Ind.Eng.Chem.35, 185-194.
- Néjjij soumaya bouguerra, Mohamed trabelsi et Mohamed hedi frikha. 2009. Activation d'un argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par argile. Journal de la société chimique de Tunisie. 11 :191-203.
- Oubagha, N. 2011. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et des adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de magister département de chimie. Université Mouloude Hammeri Tiziouzou. Algérie.

- Pascaud, P. 2012. Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate. Thèse Dr. en Sci. Génie des Matériaux, Univ. Toulouse, p. 266.
- Rethrer, D, M. 1984. Principal of adsorption and adsorption process. Edition willey Neu York.
- Stéphane Marsteau. 2006. institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Olivier- noyer 75680 paris cedex14.
- Stoeckli, H. F. 1990. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, Carbon 28(1), 1-6.
- Vasanth Kumar K, Porkodi K. 2007. Comments on adsorption of 4- chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. J Hazard Mater ; 143(1-2):598-9
- Wang, B. Xuan, J. Bai, Z. Luque, R. 2017. A chitosan biosorbents with designable performance for waste water treatment.
- Xin ,S. Zeng,Z. Zhou,X. Luo,W. Shi,X. Wang,Q. Eng,H. Du,Y. 2017. Recyclable saccharomyces cerevisiae loded nanofibrous mats with sandwich structure constructing via bio-electro praying for heavy metal removal. J. Hazard. mater.324, 365-372.
- Yahiaoui.N. 2012. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou.
- Yao C. 2000. Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data. Sep Purif Technol;19(3):237-42
- Zahaf, F. 2017. Etude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de doctorat en chimie des matériaux. Université Mustapha Stanbouli Mascara.
- Zermane. F. 2010. Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'influent contenant des métaux dans une matrice organique. Thèse de doctorat, Université de Blida.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

III.1. SPECTROPHOTOMETRIE ULTRAVIOLET/VISIBLE

Les mesures du spectrophotomètre sont basées sur la loi de Beer-Lambert qui permet de calculer la quantité de lumière absorbée après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice absorbante.

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

A : Absorbance qui est un paramètre optique sans unités, ε : Coefficient d'absorption molaire en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure, C : Concentration molaire, l : épaisseur de la solution traversée un cm.

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchiée, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique
- Les concentrations doivent être faibles
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques

Le soluté ne doit pas réagir avec le solvant

La figure (Figure 13) mentionne le schéma général d'un spectrophotomètre UV/VIS à optique mono faisceau type monocanal.

Expérimentalement, on commence par tracer des courbes d'étalonnage « absorbance en fonction de la concentration » à partir des solutions à concentrations connues du composé à doser soumises au même traitement que l'échantillon. Cette courbe a généralement l'allure d'une droite pour les solutions diluées. Elle permet de déduire la concentration de la solution inconnue (l'échantillon). Le résultat est déterminé par interpolation et non pas par extrapolation.

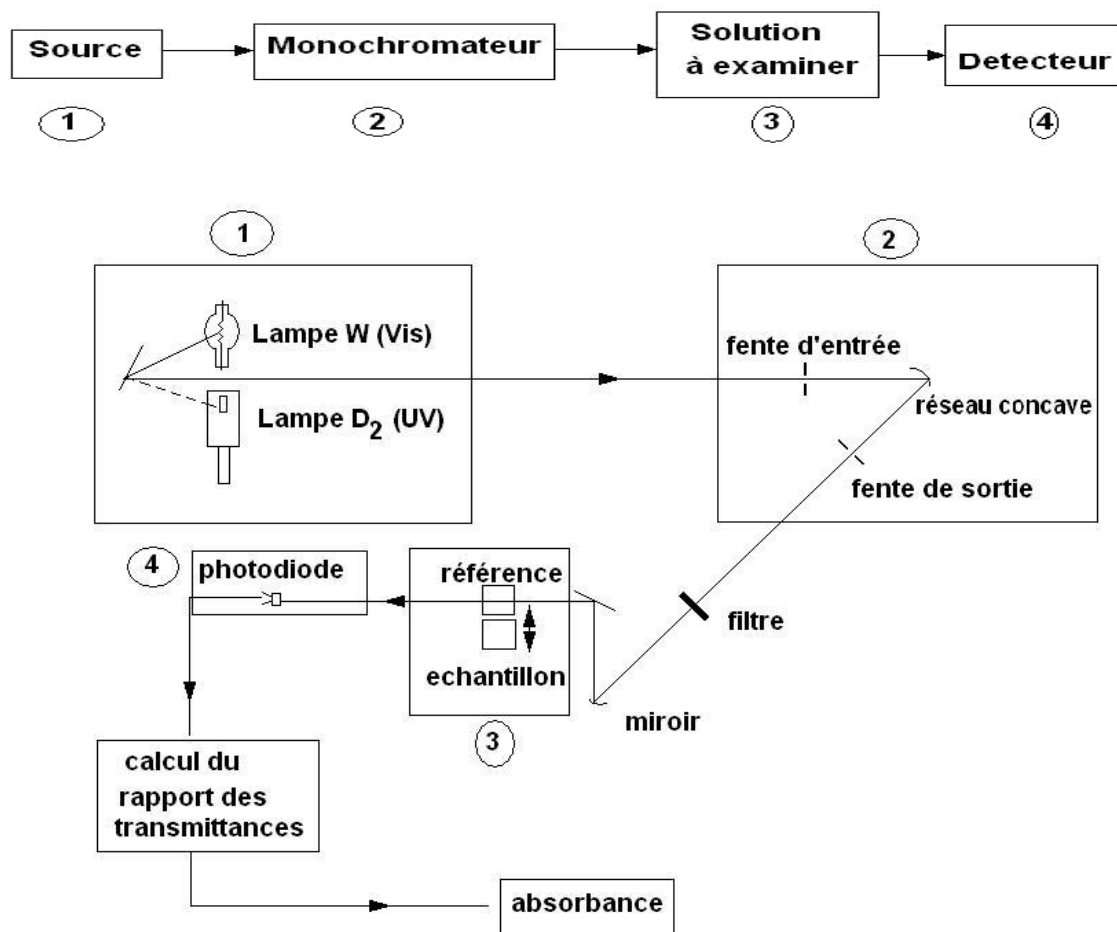


Figure 13. Schéma général d'un spectrophotomètre UV/Vis.

III.2. EFFETS DES PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES SUR L'ADSORTION

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'élimination des colorants par les matériaux considérés. Parmi lesquels, le pH et la concentration initiale sont les plus importants.

1. Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption du colorant à température ambiante, on mélange, dans un flacon de 250 mL, un volume de 50 mL de la solution du colorant à 25 mg/L et 500 mg des matériaux pendant une heure. Une agitation magnétique est assurée avec une vitesse de 400 tours par minute.

Le pH de la solution est suivi à l'aide d'un pH-mètre et l'intervalle de pH étudié est pris entre 1 et 10.

2. Effet du temps de contact

Pour déterminer l'effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant, des volumes de 50mL de la solution du colorant à 25 mg/L, sont mis en contact avec une masse de 500 mg des différents matériaux à des intervalles de temps compris entre 0 et 360 minutes.

La concentration instantanée du polluant est déterminée immédiatement par analyse spectrale à une longueur d'onde λ_{\max} .

III.3. ETABLISSEMENT DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes sont réalisées dans des suspensions contenant 50mL de colorant, à des concentrations initiales variables (10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300 et 500mg/L), et 50mg des différents matériaux. Les pH sont ceux de la suspension (6,6 – 6,9). Trois températures sont choisies pour cette étude : 25, 30 et 40°C. Pour chaque isotherme, nous avons appliqué nos résultats à deux modèles d'adsorption : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

III.4. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption.

Les groupes d'atomes, tels que C=C, C=O, C-H etc absorbent la lumière I.R. en des endroits déterminés du spectre. Cette position peut varier légèrement en fonction de l'entourage du groupe:

groupe hydroxyde -O-H

| | |
|-----------------------|----------------------------|
| seul | vers 3600 cm^{-1} |
| engagé dans un pont H | vers 3150 cm^{-1} |

groupe carbonyle C=O

| | |
|--|-----------|
| cétone | 1700-1725 |
| aldéhyde | 1720-1740 |
| cétones ou aldéhydes α,β -insaturés | 1660-1715 |
| acides carboxyliques | 1700-1725 |
| acides carboxyliques α,β -insaturés | 1680-1710 |
| esters | 1735-1750 |
| esters α,β -insaturés | 1715-1730 |

autres groupes

| | |
|--------------|-----------|
| C-H | 2840-3000 |
| C=C | 1640-1667 |
| C \equiv C | 2100-2300 |

Malheureusement, la partie pratique n'a pas été réalisée à cause de la situation sanitaire qui nous a obligé à désertter les laboratoires.

CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons préparé un plan de travail qui comporte une partie théorique et une partie pratique :

La partie théorique est composée de deux chapitres qui présentent des généralités sur : les eaux usées et la manière de les traiter, les colorants pour connaître les différents types et les différentes classes, et enfin des généralités sur l'adsorption en intégrant les types d'isothermes et les différents modèles mathématiques qui peuvent régir cette adsorption.

La partie pratique devrait comporter, en plus du chapitre matériel et méthodes qui est présenté dans ce manuscrit, un chapitre sur la préparation et la caractérisation des matériaux et un deuxième chapitre sur l'application de ces matériaux dans l'élimination d'un colorant industriel en milieu aqueux.

Malheureusement, la situation sanitaire du pays, a fait qu'on se contentera de la partie théorique qui nous a permis de toucher à un domaine fort intéressant qui celui du traitement des eaux usées, ainsi que l'application du processus d'adsorption qui est un phénomène de surface dans ce domaine.

La bibliographie consultée, nous a ouvert un axe qui jusqu'alors était flou pour nous, qui ont suivi un axe plutôt dans le domaine industriel pur, et qui est celui du génie chimique.