

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAIA
-ADRAR-



جامعة أحمد دراية- أدرار

Année / 2021

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme de Master en

Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Thème

**Optimisation des paramètres de l'élimination du
rouge congo de l'eau par un biomatériau.**

Présenté Par :

Melle/ Mr. BERHOUM Djamila

Devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------------|--------------|-----|-------------------------------|
| Mr. SAKMECHE Mounir | Présidente | MCB | Université Ahmed Draia-Adrar |
| Mr. DJAAFRI Mohammed | Encadreur | MRB | URERMS -Adrar |
| Mr. KALLOUM Slimane | Co-Encadreur | Pr | Université Ahmed Draia -Adrar |
| Mr. CHERGUI Yamina | Examineur | MCB | Université Ahmed Draia-Adrar |

Année Universitaire 2020/2021



شهادة الترخيص بالإيداع

DJAAFRI Mohammed

انا الأستاذ:

المشرف مذكرة الماستر.

الموسومة بـ :

Optimisation des paramètres de l'élimination du rouge congo de l'eau par un biomatériau.

..... BERHOUM Djamilia

من انجاز الطالب(ة):

.....

و الطالب(ة):

..... FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE.....

كلية :

..... DEPARTEMENT SCIENCE DE LA MATIERE.....

القسم :

..... Chimie de l'environnement.....

التخصص:

.....20/06/2021.....

تاريخ تقييم / مناقشة:

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها. وبإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والإلكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

Djaafri Mohammed

.....11/07/2021..... ادرار في





Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma mère

A mon père

A mes sœurs et mes frères

A tous ceux qui me sont chers



Remerciements

Tout d'abord je remercie mon **Dieu (Allah)** pour le courage et la volonté qu'il m'a donnée pour achever mon travail.

Je remercie mon encadreur **Dr. Djaafri Mohammed et co-encadreur Pr Kalloum Slimane** pour avoir acceptés de m'encadrer et de me diriger toute au long de ce travail.

Je remercie le **Directeur l'ANRH** et toutes les personnes du laboratoire d'analyses.

Je tiens aussi à exprimer mes profonds remerciements aux Membres de jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Mes remerciements sont adressés à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.



Résumé

La production et l'utilisation industrielle des colorants génèrent diverses catégories d'effluents fortement colorés, souvent non biodégradables, dont l'impact sur l'environnement et sur la santé publique sont parfois catastrophiques étant donné leur caractère toxique et cancérigène. Souvent, une intervention est nécessaire pour le traiter, et chaque catégorie d'effluents industriels nécessite un traitement particulier.

Le but de ce travail est d'étudier la possibilité de traiter les eaux colorées avec des colorants ainsi que l'élimination de Rouge Congo en utilisant les déchets des palmiers dattiers (les régimes) de la région d'Adrar en tant que adsorbant. Le travail a été basé sur l'étude de la capacité de ces déchets à l'adsorption ainsi que sur l'optimisation des paramètres de contrôles comme le temps de contact, la quantité d'adsorbant, le diamètre d'adsorbant et le pH.

Les résultats obtenus démontraient que les déchets des palmiers dattiers (les régimes) adaptent bien au Rouge Congo. Les meilleurs résultats obtenaient avec les conditions de 1,25 g de substrat d'un diamètre de 0.2 mm dans un pH acide de 3 avec un temps de contacte de 1heure.

Mots-clés : Rouge Congo, régimes de palmier dattier, adsorption, biomasse.

ملخص

إن إنتاج الملونات واستخدامها صناعيا يولدان فئات مختلفة من النفايات السائلة العالية الألوان، التي غالبا ما تكون غير قابلة للتحلل البيولوجي، والتي يكون تأثيرها على البيئة والصحة العامة كارثيا في بعض الأحيان بسبب طبيعتها السامة والمسرطنة و غالبا ما يتطلب التدخل من اجل معالجتها، وكل فئة من فئات النفايات السائلة الصناعية تحتاج معالجة خاصة.

الهدف من هذا العمل هو دراسة امكانية معالجة المياه الملونة بالأصبغ و إزالة احمر الكونغو بواسطة نفايات واحات النخيل بأدرار(العراجين ككتلة حيوية) ودراسة قدرتها على الاستيعاب و تم اختبار عوامل مختلفة مثل: وقت الاتصال، كمية النفايات، قطر النفايات ودرجة الحموضة و التي تؤثر على الامتزاز، وبعد اختبار هذه العوامل تم إثبات أن عراجين النخيل تتكيف جيدا مع احمر الكونغو. تم الحصول على أفضل النتائج بشروط 1.25 جم من الركيزة بقطر 0.2 مم في درجة حموضة حمضية 3 مع وقت ملامس لمدة ساعة واحدة.

كلمات مفتاحية : احمر الكونغو، عراجين النخيل، امتزاز، الكتلة الحيوية.

Abstract

The production and industrial use of dyes generate various categories of highly colored effluents, often non-biodegradable, whose impact on the environment and on public health are sometimes catastrophic given their toxic and carcinogenic nature. Often, an intervention is necessary to treat it, and each category of industrial effluents requires a particular treatment.

The aim of this work is to study the possibility of treating colored waters with dyes as well as the elimination of Congo Red by using the waste of date palms (bunches) of the Adrar region as an adsorbent. The work was based on the study of the capacity of these wastes to adsorption as well as on the optimization of the control parameters such as the contact time, the adsorbent amount, the adsorbent diameter and the pH .

The obtained results showed that date palm waste (bunches) are well adapted to Congo Red. The best results were obtained with the conditions of 1.25 g of substrate with a diameter of 0.2 mm in an acid pH of 3 with a contact time of 1 hour .

Keywords: Congo red, date palm bunches, adsorption, biomass.

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre □ : Généralités sur les colorants | |
| I.1.Introduction | 4 |
| I.2 .Définition d'un colorant..... | 4 |
| I.3. Nature des colorants..... | 5 |
| I.3.1.Groupements chromophores | 5 |
| I.3.2. Groupements auxochromes | 5 |
| I.4. Classification des colorants..... | 6 |
| I.4.1. Classification chimique | 6 |
| I.4.1. 1.Les colorants azoïques..... | 6 |
| I.4.1. 2. Les colorants anthraquinoniques..... | 7 |
| I.4.1. 3.Les colorants du diphénylméthane et ces dérivés..... | 7 |
| I.4.1. 4.Les colorants xanthéniques | 7 |
| I.4.1. 5.Les phtalocyanines | 7 |
| I.4.1. 6.Les colorants indigoïdes | 7 |
| I.4.1. 7.Les colorants nitrés et nitrosés..... | 7 |
| I.5.Classification selon l'usage et la méthode d'application..... | 8 |
| I.5.1. Les colorants solubles dans l'eau..... | 8 |
| I.5.1.1.Les colorants cationiques ou basiques | 8 |
| I.5.1.2.Les colorants anioniques ou acides | 8 |
| I.5.1.3.Les colorants directs..... | 9 |
| I.5.1.4.Les colorants réactifs | 9 |
| I.5.2. Les colorants insolubles dans l'eau..... | 9 |
| I.5.2. 1.Les colorants de cuves | 9 |
| I.5.2. 2.Colorants prémétallisés..... | 9 |
| I.5.2. 3.Colorants au chrome | 10 |
| I.5.2. 4.Les colorants dispersés ou Plast solubles | 10 |
| I.5.2. 5.Colorants sulfureux..... | 10 |
| I.5.2. 6.Les colorants développés ou azoïques insolubles..... | 10 |
| I.5.2. 7.Les colorants d'oxydation | 11 |
| I.5.2. 8.Les colorants pigmentaires | 11 |
| I.6. Impact des colorants sur l'environnement..... | 13 |
| I.6.1. Aspects toxicologiques des colorants | 13 |

| | |
|--|----|
| I.6.2. Impact des colorants dans les eaux résiduaires..... | 14 |
| I.6.3. Impacts dangereux sur la santé : | 16 |
| I.7. Utilisation et application des colorants..... | 17 |
| I.8. Le Rouge Congo | 17 |
| I.8.1.Historique..... | 17 |
| I.8.2. Définition de Rouge Congo | 17 |
| I.8.3. Structure du Rouge Congo | 17 |
| I.8.4. Les Propriétés physiques et chimiques du Rouge Congo..... | 18 |
| I.8.5.Utilisation | 18 |
| I.8.6.Toxicité..... | 18 |

chapitre □ □ : Méthodes de traitement des eaux colorées

| | |
|---|----|
| II .1. Introduction | 18 |
| II.2. Méthodes de traitement des eaux résiduaires colorées..... | 18 |
| II.2.1. Traitement biologique | 18 |
| II.2.1.1. Traitement aérobie | 19 |
| II.2.1.2. Traitement anaérobie | 19 |
| II.2.2. Traitement chimique | 19 |
| II.2.2.1. Traitement chimique par oxydation simple..... | 19 |
| II.2.2.2. Traitement chimique par oxydation avancée..... | 20 |
| II.2.3. Traitement physiques | 23 |
| II.2.3.1. L'adsorption | 23 |
| II.2.3.2.Filtration membranaire..... | 28 |

chapitre □ □ □ : Matériels et méthodes

| | |
|--|----|
| □.1. Introduction | 29 |
| □.2.Produits et matériels..... | 30 |
| □.3. Préparation de l'adsorbant..... | 30 |
| □.4.Préparation de solution mère | 31 |
| □.5.Méthode d'analyse..... | 32 |
| □.6.Etude d'adsorption de Rouge Congo sur les régimes de palmier dattier | 32 |
| III.6.1.Effet de temps de contact de colorant avec l'adsorbant | 32 |
| III.6.2 Effet de la quantité de l'adsorbant | 32 |
| III.6.3.Effet de diffèrent granulométries de l'adsorbant..... | 33 |
| III.6.4.Effet de pH sur l'adsorption du RC | 33 |
| III.7.Quantités de RC absorbées | 34 |
| III.8. Rendement d'élimination..... | 34 |

chapitre 4: Résultats et discussion

| | |
|--|-----------|
| IV.1.Introduction | 36 |
| □.2. La courbe d'étalonnage | 36 |
| □.3. Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption | 37 |
| □.3.1. Effet de temps de contact de colorant avec l'adsorbant | 37 |
| □.3.2. Effet de la quantité des régimes de palmier dattier | 37 |
| □.3.3. Effet de différent granulométries de l'adsorbant..... | 38 |
| □.3.4. Effet de pH..... | 39 |
| □.4. Calcul du rendement d'adsorption | 39 |
| □.4.1. Rendement d'adsorption en fonction de temps de contact solutions avec RPD | 39 |
| IV.4.2. Rendement d'adsorption en fonction de la quantité de RPD | 40 |
| IV.4.3. Rendement d'adsorption en fonction de dimension de l'adsorbant | 40 |
| IV.4.4.Rendement d'adsorption en fonction de pH | 41 |
| Conclusion générale | 43 |

Abréviation

Abréviation

| Symboles | Abréviations |
|-----------------------------------|---|
| ANRH | Agence Nationale des Ressources Hydrauliques |
| Abs | Absorbances |
| RPD | Régime de palme dattier |
| RC | Rouge Congo |
| pH | Le potentiel hydrogène |
| H₂O | L'eau |
| DCO | La demande chimique en oxygène |
| DBO | La demande biologique en oxygène |
| H₂O₂ | Le peroxyde d'hydrogène |
| HCL | L'acide chlorhydrique |
| NaOH | L'hydroxyde de sodium |
| λ | Longueur d'onde |
| UV | Ultra-violet |
| N | Normalité |
| V | volume de la solution de colorant utilisé en ml |
| M | masse de biosorbant en g |
| C₀ | concentration initiale de solution mg/l |
| C_e | la concentration de solution RC résiduelle mg/l |
| Q | quantités de RC absorbées mg/g |
| R | Rendement |
| % | Pourcentage |

Listes des figures

Listes des figures

| N° | Titres des figures | Page |
|---|--|-----------|
| Chapitre I : Généralités sur les colorants | | |
| Figure I.1 | Réduction du colorant azoïque Rouge Congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie. | 11 |
| Figure I.2 | Structure de Rouge Congo (formule chimique: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$). | 13 |
| Chapitre II : Méthodes de traitement des eaux colorées | | |
| Figure II.1 | Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile. | 18 |
| Figure II.2 | Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation. | 20 |
| Figure II.3 | Potentiel électrique de particules colloïdales | 22 |
| Figure II.4 | Principales interactions entre un atome ou une molécule un solide à l'interface solide liquide. | 23 |
| Figure II.5 | Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux. | 24 |
| Chapitre III : Résultats et discussion | | |
| Figure III.1 | Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Congo. | 36 |
| Figure III.2 | Variation de la quantité adsorbée du RC en fonction du différents temps de contact de colorant avec l'adsorbat. | 37 |
| figure III.3 | présente la variation de la quantité adsorbée de RC en fonction des différentes masses de RPD. | 38 |
| Figure III.4 | Variation de la quantité adsorbée du RC en fonction de différentes granulométries. | 38 |
| Figure III.5 | Variation de quantité adsorbée de RC en fonction du différents pH de solutions. | 39 |
| Figure III.6 | Rendement d'adsorption en fonction de temps de contact avec RPD. | 40 |
| Figure III.7 | Rendement d'adsorption en fonction de la quantité de RPD. | 40 |
| Figure III.8 | Rendement d'adsorption en fonction granulométries de l'adsorbant. | 41 |
| Figure III.9 | Rendement d'adsorption en fonction de pH. | 41 |

Listes des photos

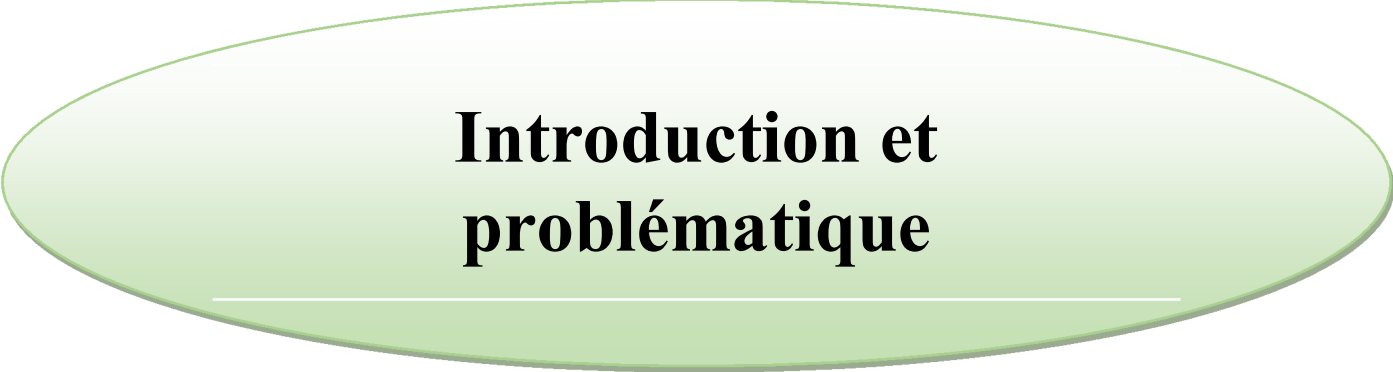
Listes des photos

| N° | Titres des photos | Page |
|------------------|---|-----------|
| Photo □.1 | Lavage de déchet (RPD). | 31 |
| Photo □.2 | Séchage de déchet (RPD). | 31 |
| Photo □.3 | Déchets de régime de palmier dattier. | 31 |
| Photo □.4 | Le solution mère avec les solutions filles. | 31 |
| Photo □.5 | Test d'effet de temps de contact de colorant avec l'adsorbat. | 32 |
| Photo □.6 | Test d'effet de la quantité de l'adsorbat. | 32 |
| Photo □.7 | Test d'effet de différentes granulométries de l'adsorbat. | 33 |
| Photo □.8 | Test d'effet de pH de solution de RC sur l'adsorption. | 33 |

Listes des tableaux

Listes des tableaux

| N° | Les titres des tableaux | Page |
|---|--|-----------|
| Chapitre I : Généralités sur les colorants | | |
| Tableau I.1 | Principaux groupements chromophores et auxochromes. | 4 |
| Tableau I.2 | Principale classe d'application des colorants, leurs affinités pour les fibres textiles et autres utilisation. | 9 |
| Tableau I.3 | Toxicité orale aigue (DL 50) des colorants textiles observée chez les rats | 10 |
| Tableau I.4 | Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants | 11 |
| Tableau I.5 | Propriété chimique du Rouge Congo. | 14 |
| Tableau I.6 | Propriétés physique du Rouge Congo. | 14 |
| Chapitre II : Méthodes de traitement les eaux colorées | | |
| Tableau II.1 | Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique | 24 |
| Chapitre III : Matériel et méthodes | | |
| Tableau III.1 | Propriétés et rôle des produits et des matériels. | 30 |
| Chapitre IV : Résultats et discussion | | |
| Tableau IV.1 | Valeurs des densités optiques correspondantes aux différentes concentrations. | 36 |
| Tableau IV.2 | Valeurs de pH de chaque bécher. | 41 |
| Tableau IV.3 | Démontrer les meilleures valeurs permettant d'obtenir un bon rendement. | 42 |



**Introduction et
problématique**

Introduction générale

L'eau est l'une des matières naturelles les plus vitales et les plus disponibles sur la planète pour satisfaire les besoins des êtres humains, des animaux, des plantes et des microorganismes. En général tous les phénomènes vivants de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'écosystème (**Barka, 2008**). Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé (**Dabrowski, 2005**).

Les colorants ont été appliqués pratiquement dans toute la vie quotidienne de l'être humain, pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques. Pour leurs majorités, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux (**Benaissa, 2011**).

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physicochimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

Dans cette étude, le procédé d'adsorption a été opté. Ce procédé est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général (**Merzoug, 2014**). S'est avéré la meilleure technique de traitement des effluents industriels en raison du coût, de la simplicité de conception, de la facilité d'emploi et de l'insensibilité aux substances toxiques (**haoued, 2017**).

Les régimes de palmier dattier comme matériau absorbant ont été choisi grâce à leurs faible coût pour se débarrasser des colorants dans l'eau et le Congo rouge comme modèle de

colorant polluant en raison de sa très large utilisation. Ce travail qui commence par la présente introduction générale est partagé en deux parties :

- Une partie théorique qui est subdivisée en deux chapitres
 - Chapitre I : initiée par quelques généralités sur les colorants, l'origine et les différents types de colorants, les effets des colorants sur l'eau, la toxicité et une généralité sur le Rouge Congo.
 - Chapitre II: les différentes méthodes de traitement des effluents colorés et en base sur le phénomène d'adsorption, les différents paramètres influençant sur ce phénomène.
- Une partie expérimentale qui est subdivisée aussi en deux chapitres :
 - Chapitre III: représente les matériels et les méthodes, les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental.
 - Chapitre IV: consiste à donner des discussions et des interprétations des résultats d'étude de quelques paramètres influençant l'adsorption tels que le temps de contact, la quantité d'adsorbant, la granulométrie d'adsorbant et le pH.

A la fin du mémoire une conclusion générale vient de clore ce document, par une synthèse des différents résultats obtenus dans cette étude.



Chapitre I
Généralités sur les colorants

I.1.Introduction

Les découvertes archéologiques ont montré que l'art de la teinture et par conséquent la connaissance des colorants remonte aux périodes les plus reculées de la préhistoire (**Zollinger, 2003**). La longue histoire des matières colorantes a connu deux périodes, séparées par une année très importante : l'année 1856. Pendant la première période les colorants utilisés étaient uniquement des colorants naturels empruntés aux trois règnes : végétal, animal et minéral. Ils étaient, peu nombreux : une trentaine environ dont les noms des plus importants sont :

- L'indigo pour les bleus.
- La garance, l'orseille, la cochenille, le kermès pour les rouges, violets, bruns.
- La gaude, le safran, les grains de Perse ou d'Avignon pour les jaunes.
- Le campêche Pour les noirs.

L'année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants est celle qui vit naître, en Grande-Bretagne, le premier colorant de synthèse : la mauvéine découvert par William Henry Perkin (**Hunguer, 2003**). Peu après ce fut en France, la découverte de la Fuchsine en 1859. Dès lors les synthèses se succédèrent rapidement. Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène, etc.) actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant (**Donze, 1988**), le développement de la production des colorants de synthèse a marqué le déclin progressif et quasi-total des colorants naturels. La production et, par conséquent, la consommation des colorants de synthèse n'a cessé de croître. Actuellement plus de 100.000 colorants synthétiques sont disponibles dans le commerce et plus de 7.10^5 tonnes sont produits annuellement (**Pearce, 2003**), dont 70% est consommé par l'industrie textile (**McMullan, 2001**).

I.2 .Définition d'un colorant

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration (**Mioque, 1990**). L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression, enduction, peinture, ou encore coloration dans la masse. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple

solution dans le substrat (**Guillemonat, 1970**), les substrats dont on modifie la couleur sont plus variés : textiles naturels et synthétiques, papier, cuirs, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires, cosmétiques, etc.

I.3. Nature des colorants

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm) (**Mioque, 1990**). 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 leurs molécules des groupements dits « chromophores » présentant des insaturations. La molécule qui les contient devient chromogène, selon Witt, ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits « auxochromes ». (**Flandrin-Bletty, 1991**).

I.3.1. Groupements chromophores

Ce sont des groupements fonctionnels insaturés ayant des électrons mobiles (électrons π et/ ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'adsorption des radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire vers le domaine du spectre visible. Un seul chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration mais il doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée. Cette accumulation de chromophores conjugués facilitera les transitions et déplacera le maximum d'adsorption des faibles longueurs d'ondes (ultraviolet) vers les grandes longueurs d'ondes et ainsi fera provoquer un effet bathochrome le phénomène inverse est appelé effet hypsochrome. (**Perrin, 1999**)

I.3.2. Groupements auxochromes

Ce sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec le système conjugué. Ils renforcent les effets des groupements chromophores dans le sens de la coloration. Ils favorisent la délocalisation électronique ce qui favorise l'apparition de la couleur ces groupes peuvent être:

-Forts : c'est le cas des groupes « amino » ($-\text{NH}_2$) et « hydroxyde » ($-\text{OH}$) qui développent fortement les couleurs.

-Faibles : c'est le cas des groupes « sulfoniques » ($-\text{SO}_3\text{H}$) et « carboxyliques » ($-\text{COOH}$) qui n'interviennent pas dans la coloration du composé mais le solubilise (**Santos, 2007**).

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes (**Guillemonat, 1970**).

| Groupements Chromophores | | Groupements Auxochromes | |
|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| -azo | -N=N- | -amine primaire | -NH ₂ |
| -carbonyle | -C=O- | -amine secondaire | -NHR |
| -nitro | -NO ₂ | -amine tertiaire | -NR ₂ |
| -nitrozo | -N=O | -hydroxyle | -OH |

I.4. Classification des colorants

La classification des colorants la plus utilisée est celle du colleur index qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification complémentaires, selon qu'on se place au point de vue de l'utilisateur ou du fabricant, l'un utilisant l'appellation usuelle basée sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, l'autre la structure chimique (**Christie, 2001**).

I.4.1. Classification chimique

Du point de vue chimique, les colorants sont classés en un certain nombre de grandes familles dont le prototype se distingue par la présence d'un groupe chromophore caractéristique, se rattachant à un individu chimique de base. Ceci conduit à distinguer les groupes chimiques suivants :

I.4.1. 1. Colorants azoïques

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 (**Bauer, 2001**) que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. On nomme "composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles. Ces structures qui reposent généralement azoïque" les sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo (-N=N-). Ce dernier peut être répété dans une même molécule: on a affaire à des disazoïques, des trisazoïques et plus généralement à des polysazoïques.

Ces colorants sont caractérisés par des groupes réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les groupes (-OH, -NH, -SH) des fibres naturelles tels que le coton, la laine et la soie. Les colorants azoïques sont surtout utilisés pour les couleurs : jaune, orange et rouge ils sont utilisés également comme indicateurs colorés (**Christie, 2001**).

I.4.1. 2. Les colorants anthraquinoniques

Ils constituent la deuxième classe la plus importante des colorants textiles après les colorants azoïques, ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles, leur formule générale dérivée de l'anthracène dont le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. La gamme d'application de ces colorants est extrêmement étendue. Ils sont communément utilisés pour les couleurs : violet, bleu et gris (**Fontenot, 2003**).

I.4.1. 3. Les colorants du diphenylméthane et ses dérivés

Ils constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importante que les colorants azoïques ou anthraquinoniques. Le diphenylméthane et ses homologues constituent les carbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes tels que le fuschisme, le vert malachite, cristal violet, etc.

I.4.1. 4. Les colorants xanthéniques

Dérivant du xanthène, ils comprennent des dérivés hydroxylés et aminés et sont dotés d'une intense fluorescence. Les composés les plus connus sont le phénophtaléine, la fluorescéine, l'éosine et la rhodamine B, outre leur utilisation restreinte en tant que colorants, leur utilité est très sollicitée dans d'autres domaines telle que celui relevant de la navigation maritime comme marqueurs de zone lors d'accident, ou en géologie comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines (**Guivarch, 2004**).

I.4.1. 5. Les phtalocyanines

Le premier terme de cette famille fut le pigment : la phtalocyanine de cuivre lancé en 1931 sous le nom de Bleu Monastal Solide B. Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre et présentent des analogies avec des pigments naturels tels que la chlorophylle et l'hémine du sang, ils sont retrouvés dans les couleurs bleu turquoise et vert vif (**Crepy, 2004**).

I.4.1. 6. Les colorants indigoïdes

Cette famille de matière colorants est appelée au nom de son représentant le plus anciennement connu : l'indigo. A part les dérivés sulfonés de l'indigo comme l'indigotine N (Carmin d'indigo), les colorants indigoïdes sont insolubles dans l'eau et sont employés comme colorants de cuve pour les fibres cellulosiques ou protéiniques. Solides à la lumière et au lavage leur résistance au chlore est améliorée par halogénéation (**Guillemonat, 1970**).

I.4.1. 7. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorant 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, les colorants nitrosés doivent leur nom à la présence dans leur molécule d'un ou plusieurs groupes nitroso (-NO), par contre les colorants nitrés sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupes nitro (-NO₂) (Guillemonat, 1970).

I.5. Classification selon l'usage et la méthode d'application

Appelé aussi classification tinctoriale, elle permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisations et ses propriétés. Ainsi il est renseigné sur sa solubilité, son affinité pour tel fibres ou matériaux, la nature de sa fixation, etc. La confidentialité de la composition chimique peut être préservée.

Elle comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application
- La couleur
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au Couleur Index

Le Disperse Blue106, par exemple, est un colorant de couleur bleue, de la classe d'application Disperse, inséré en 106^{ème} position parmi les colorants bleus disperses, du point de vue tinctoriale, les colorants peuvent se ranger en deux grandes catégories : solubles dans l'eau et insolubles dans l'eau (Kacha, 1997).

I.5.1. Les colorants solubles dans l'eau

Ils sont généralement utilisés dans leur exclusivité pour la teinture et l'impression des fibres textiles. Ils comprennent :

I.5.1.1. Les colorants cationiques ou basiques

Ce sont des sels d'amines organiques (chlorhydrates, nitrates, oxalates, sulfates, etc), ce qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants sont presque exclusivement utilisés pour teindre de la laine et de la soie en milieu légèrement neutre ou basique, et du coton préalablement mordancé en tanin et en sel antimoine (Guivarch, 2004).

I.5.1.2. Les colorants anioniques ou acides

Ce sont des sulfonates ou des carboxylates alcalins, 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, ils sont aussi utilisés dans une certaine mesure pour le papier, le cuir, l'impression à jet d'encre et la cosmétique (Guillemonat, 1970).

I.5.1.3. Les colorants directs

Appelés également colorants substantifs. Ils contiennent toujours des groupes de solubilisation (principalement des groupes acides sulfoniques, mais également des groupes hydroxyles) qui sont ionisés en solution aqueuse. Ils teignent les fibres cellulosiques et plus particulièrement le coton en bain neutre ou alcalin, en présence de sels neutres (chlorures ou sulfates de sodium), ces colorants se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène (Wahl, 1957).

I.5.1.4. Les colorants réactifs

Ces colorants représentent environ 13% du marché mondial et 20% des colorants utilisés sur la cellulose, Ils ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec les groupements hydroxyles de la molécule cellulosique, ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanique, solubles dans l'eau, ils sont utilisés principalement pour la teinture de fibres cellulosiques telles que : le coton et la viscose, mais également ils sont employés de plus en plus pour la teinture de la laine et le polyamide (Pilliere, 2001).

I.5.2. Les colorants insolubles dans l'eau

I.5.2. 1. Les colorants de cuves

De constitution chimique différente (ils peuvent être dérivés de l'indigo ou de l'anthraquinone), ils sont solubles en milieu réducteur. Ils se transforment par réduction en milieu alcalin en leuco-dérivés incolores ou blancs et solubles dans l'eau. On les appelle ainsi car, en terme de métier, la solution réductrice est appelée cuve. Le textile à teindre est plongé dans cette solution puis oxydé à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre (CAR/PP, 2002).

I.5.2. 2. Colorants prémétallisés

Ces colorants sont constitués d'un atome métallique auquel on joint une ou deux molécules de colorant généralement acide, en s'unissant ils forment un complexe de coordination ayant une affinité avec les fibres protéiques et polyamidiques. Ce métal est généralement du chrome, mais il peut contenir d'autres métaux tels que : le cuivre, le nickel, le cobalt, etc. (CAR/PP, 2002).

I.5.2. 3. Colorants au chrome

Ils sont classés comme colorants à mordant, mais le chrome étant pratiquement devenu le mordant universel, cette classe est communément appelée classe des colorants au chrome. Les colorants de ce type, également appelés chromatables ou acides chromatables, nécessitent le concours d'un sel de chrome afin de se fixer parfaitement sur la fibre. Les sels de chrome généralement employés sont : le dichromate de potassium anhydre, le dichromate de sodium et le chromate de potassium, l'interaction avec la fibre s'établit par liaison ionique entre les groupes anioniques du colorant et les cations d'ammonium disponibles sur la fibre. En outre, le chrome agit comme liaison entre le colorant et la fibre. Cela donne une liaison très forte qui se traduit par une excellente solidité (CAR/PP , 2002).

I.5.2. 4. Les colorants dispersés ou Plast solubles

De nombreux représentants azoïques appartiennent à cette série. Ils sont insolubles dans l'eau mais sont, à l'aide de produits appropriés, dispersables dans l'eau. Ils se dissolvent dans les fibres synthétiques et dans le tri acétate et acétate de cellulose. Ils sont réservés pour ces fibres, qui ont pour principale caractéristique d'être peu polaire c'est-à-dire des fibres dont les groupes fonctionnels ne sont pas hydrolysables, ils sont caractérisés par une cinétique lente du processus de teinture ce qui oblige à opérer à haute température et même à haute pression (Kacha, 1997).

I.5.2. 5. Colorants sulfureux

Ces colorants sont appelés sulfureux parce qu'ils contiennent du soufre, qui forme généralement une chaîne (Ar-S-S-Ar' ou Ar-S-S-S-Ar') et peut facilement s'oxyder jusqu'à se transformer en acide sulfurique. Ils sont de constitution chimique très complexe et souvent peu connue, étant préparés en chauffant une variété de molécules organiques avec du soufre, de sulfures ou de polysulfures alcalins, ces colorants, généralement peu onéreux, sont appliqués aux fibres de cellulose de la même manière que les colorants de cuve ; en milieu alcalin et en présence de réducteurs, ils se transforment en leuco-dérivés solubles facilement absorbables par les fibres (Laing, 1991) .

I.5.2. 6. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Également connus sous le nom de colorants au naphthol. Ce sont des colorants azoïques que l'on produit directement sur la fibre. Le fondement de la teinture avec ce type de colorant se base sur la formation de pigments colorés sur la fibre, obtenue via traitement du textile, généralement dans deux bains, avec les deux composants qui forment le colorant. Le premier composant, appelé révélateur, est un dérivé naphthalénique qui contient des groupes aminés et hydroxylés. Les révélateurs les plus utilisés actuellement étant les dérivés hydroxylés ,la

matière textile imprégnée de révélateur est introduite dans un second bain qui contient une solution de sel de diazonium que les techniciens appellent diazo en abrégé ; celui-ci réagit avec le révélateur et entraîne le colorant azoïque sur la fibre (**CAR/PP , 2002**).

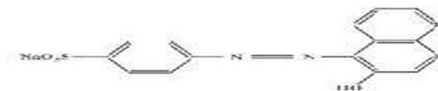
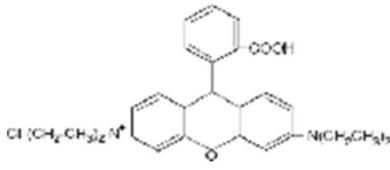
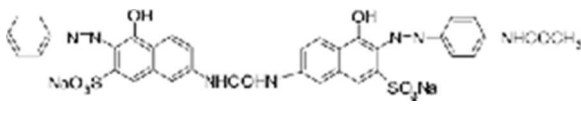
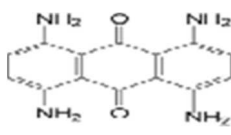
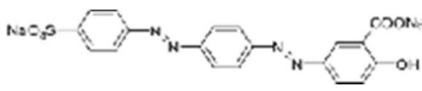
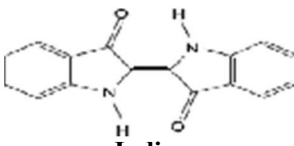
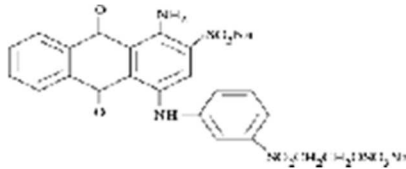
I.5.2. 7.Les colorants d'oxydation

Les bases d'oxydation sont des amines aromatiques qui sont oxydés sur la fibre pour produire des composés intensément colorés. Actuellement, seule un membre de cette série ; le noir d'aniline est encore utilisé ,la coloration est assurée en trempant le tissu dans une solution contenant l'aniline, un acide minéral et un agent d'oxydation fort (par exemple le chlorate de sodium ou le bichromate de sodium). L'addition de sels de cuivre, de chrome ou de vanadium dans le mélange teignant améliore sa stabilité, le noir d'aniline est utilisé pour teindre les plumes, les poiles et les fourrures (**Laing, 1991**).

I.5.2. 8.Les colorants pigmentaires

Ils se présentent sous la forme de fines particules colorées insolubles dans l'eau. Celles-ci sont incorporées à des résines synthétiques qui seront appliquées sur la fibre. Une fixation thermique permettra l'adhésion du colorant sur la fibre (**Flandrin-Bletty, 1991**).

Tableau I.2 : Principale classe d'application des colorants, leurs affinités pour les fibres textiles et autres utilisations (Crepy, 2004)

| Classe tinctoriale | Affinité pour les fibres et autres Utilisations | Nature chimique | Exemples |
|---------------------------------|---|---|---|
| Colorants acides | Nylon, la laine, la soie, le papier et le cuir | Azoïques, anthraquinones, triphenylmethanes, nitro et nitroso |  <p>Acid Orange 7</p> |
| Colorants basiques | Papier, acryliques, polyester, encres | Diphenylmethanes, triarylmethanes cyanines, azoïques, xanthenes, oxazines et anthraquinones |  <p>Rhodamine B</p> |
| Colorants directs | Coton, nylon, la viscose, le lin, le cuir, la soie et les fibres polyamides | azoïques, stilbéniques, oxazines ou phtalocyanines |  <p>Direct Red 23</p> |
| Colorants dispersés | le polyester, fibres cellulosiques (acétate et triacétate), les fibres de polyamide et d'acrylique. | Azoïques, anthraquinoniques, nitro et naphthoquinone. |  <p>Disperse blue 1</p> |
| Colorants à mordant (au chrome) | Fibres polyamides, laine | Azoïques et anthraquinoniques |  <p>Mordant orange 6</p> |
| Colorants de cuve | Fibres cellulosiques | Anthraquinoniques et indigoïdes |  <p>Indigo</p> |
| Colorants réactifs | Fibres cellulosiques, Coton, lin, laine, soie et certains polyamides | Azoïque, anthraquinoniques, phtalocyanine, oxazine |  <p>Reactive Blue 19</p> |

I.6. Impact des colorants sur l'environnement

I.6.1. Aspects toxicologiques des colorants

On utilise habituellement pour estimer la toxicité d'une substance chimique, la dose (ou la concentration) qui provoque un effet particulier chez la moitié de la population soumise au toxique (DE50 ou CE50). Si cet effet est la mort, on parle de dose (ou concentration) létale (DL50 ou CL50). Dans une enquête menée par l'association écologique et toxicologique de l'industrie des colorants (ETAD), Plus de 90% d'environ 4000 colorants testés ont eu des valeurs DL50 supérieurs à 2.10^3 mg/Kg (tableau I.3). Les taux les plus élevés de toxicité ont été trouvés parmi les colorants basiques et directs (**Shore, 1996**).

Tableau I.3 : Toxicité orale aigue (DL 50) des colorants textiles observée chez les rats
(**Alinker, 1980**).

| Nombre de colorants testés | Nombre de colorants par gamme avec les valeurs DL 50 (mg/kg poids corporel) | | | |
|----------------------------|---|----------|-----------|-------|
| | <250 | 250-2000 | 2000-5000 | >5000 |
| 4461 | 44 | 314 | 434 | 3669 |
| 100% | 1% | 7% | 9.7% | 82.3% |

Une analyse des études de prévalence et des rapports de cas concernant les pathologies allergiques cutanées liées aux colorants textiles publiées entre 1980 et 1996. Elle a été faite par Hatch en 1999, au total 79 colorants textiles pour lesquels des cas d'allergie cutanée ont été décrits, sont listés dans ces études ; parmi eux, 32 sont des colorants dispersés et 33 non dispersés dont 14/33 colorants réactifs les fréquences d'allergie aux colorants dispersés de types azoïques et anthraquinoniques sont nettement plus supérieures que celles aux non dispersés. Une des raisons peut être est la plus grande facilité de transfert des colorants dispersés, de petits poids moléculaire, du tissu à la peau (**Hatch, 1990**).

Dans une étude publiée par Bauer et al, il a été mentionné qu'approximativement 2 % des allergies de contact traitées dans les hôpitaux dermatologiques allemands sont attribuées aux colorants textiles. Des observations allant dans le même sens, avec production d'eczéma et d'ulcérations, ont été faites sur les ouvriers d'usines polonaises de fabrication de colorants textiles (**Bauer, 2004**).

La toxicité des colorants n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, a été liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques . Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal, il a été cité que si les colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont . Leurs effets mutagène, tératogène ou

cancérogène apparaissent après dégradation inachevée de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation, par exemple : Amine cancérogène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (Culp, 2002).

L'aspect cancérogène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites résultant de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères incluant l'homme. En effet Chung et al. ont montré que la réduction des colorants de types azoïques et nitrosés, dans l'environnement intestinal, a pour résultat la formation d'amines toxiques (figure I.1). En parallèle, il a été démontré ces dernières années que certaines bactéries de l'épiderme humain peuvent facilement dégrader les colorants azoïques en dérivés aminés cela peut entraîner des allergies cutanées puisque les dérivés aminés sont caractérisés par une perméabilité plus élevée, pour l'épiderme, que leurs colorants parents respectifs, d'un autre côté Weber et Wolfe ont signalé que les colorants peuvent présenter un vrai danger s'ils sont décomposés dans des conditions anaérobies car les amines toxiques sont souvent les produits de la dégradation inachevée de ces substances, par les bactéries. Notons que selon le temps d'exposition et la concentration en colorants, ces derniers peuvent avoir des effets aigus et/ou chroniques sur les organismes exposés (Platzek, 2001).

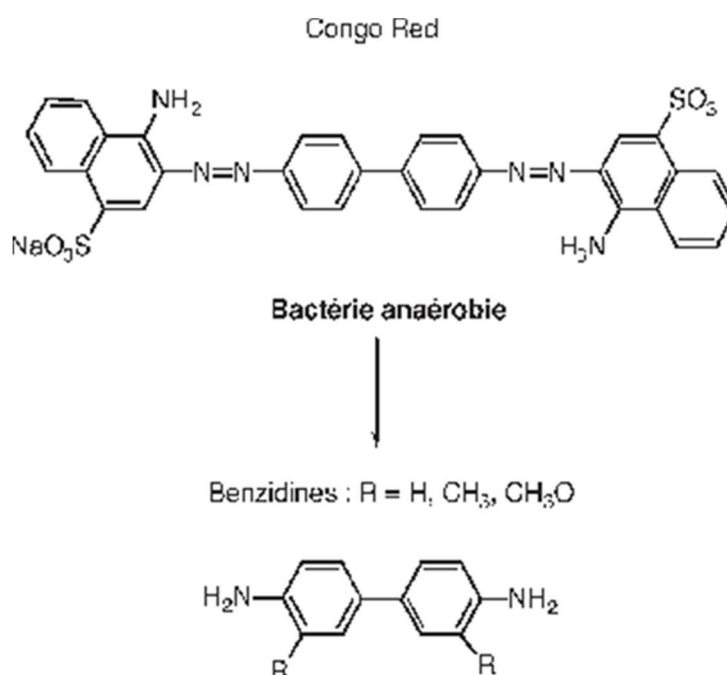


Figure I.1: Réduction du colorant azoïque Rouge Congo en amine cancérogène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie (Brown, 1993).

I.6.2. Impact des colorants dans les eaux résiduaires

Selon les estimations, chaque année, plus de 10.000 tonnes de colorants sont consommées par l'industrie textile et environ 100 tonnes sont rejetées dans les cours d'eau. D'après les données fournies par le ministère de l'aménagement du territoire et de

l'environnement et publiées par le CAR/PP la consommation annuelle de l'industrie textile algérienne est de 40,12 tonnes de pigments et de colorants. 30% des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% réalise le rejet sans épuration préalable. Ces quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues au cours des différentes étapes de teintures, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau I.4), en plus les colorants sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement colorées. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % et des fois jusqu'à 50% (quand on utilise les colorants réactifs) des colorants peuvent être perdus directement dans les voies d'eau (McMullan, 2001).

Tableau I.4: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Azbar, 2004).

| Classe de colorant | Fixation (%) | Fibres utilisées |
|--------------------|--------------|------------------|
| Acide | 80-93 | Laine, nylon |
| Azoïque | 90-95 | Cellulose |
| Basique | 97-98 | Acrylique |
| De cuve | 80-95 | Cellulose |
| Direct | 70-95 | Cellulose |
| Dispersé | 80-92 | Synthétique |
| Réactif | 50-80 | Cellulose |
| Soufré | 60-70 | Cellulose |

Il est impossible de donner un résumé complet des risques d'impact sur l'environnement que représentent les colorants en raison de la grande quantité de substances différentes et du fait que ces impacts ne sont pas parfaitement connus dans toute leur ampleur. Il convient cependant de citer ce qui suit :

Les rejets colorés, non traités ou partiellement traités, peuvent nuire à l'aspect esthétique du plan d'eau récepteur et risque également d'altérer la transparence de l'eau ce qui peut avoir une incidence négative sur le biote aquatique , en outre, la perception publique de la qualité de l'eau est considérablement influencée par la couleur. En effet, la présence de couleurs dans l'eau est esthétiquement désagréable et tend à être associée à une contamination , sans oublier, que même les dégagements mineurs de colorants dans les effluents peuvent causer la coloration anormale des eaux de surface et attirer l'attention du public. Il a été évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à moins de 1ppm pour certains colorants (O'Mahony, 2002).

En dehors de l'aspect inesthétique, le plus grand problème environnemental que présentent les agents colorants est leur capacité d'interférer avec la transmission de la lumière

dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et affectant la chaîne alimentaire (**Robinson, 2003**).

Les colorants synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles, ceci accroît leur persistance dans l'environnement. Cette persistance est en étroite relation avec leur structure et leur réactivité chimique. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à la dégradation par la lumière et la chaleur, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes, et donc ils seront très difficiles à éliminer une fois déchargée dans l'environnement aquatique. Ceci fait que sans traitement adéquat, ces colorants sont très stables et peuvent rester dans l'environnement pendant une période de temps prolongée. Par exemple, la demi-vie de la forme hydrolysée du Bleu Réactif 19 (RB19) est environ 46 ans à pH = 7 et à température de 25° C, ajoutant à cela, les colorants textiles sont loin d'être toujours sous forme pure, ils contiennent souvent des impuretés (tels que des ions métalliques) et sont habituellement un mélange très complexe et ont une structure et des propriétés moléculaires souvent non rapportées ce qui rend leur traitement encore plus difficile (**Hao, 2000**).

La capacité de certains colorants et plus particulièrement des colorants dispersés à s'accumuler dans le tissu des organismes aquatiques et faire l'objet d'une bioaccumulation a été également démontrée, en effet, si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales (**Baughman, 1988**).

I.6.3. Impacts dangereux sur la santé

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent

- Etre mutagènes.
- Etre génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.

- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.7. Utilisation et application des colorants

Les colorants sont employés aussi dans différents domaines à savoir : la coloration du papier, de cuire, des matières plastiques, vernies, peinture, encres, cosmétiques, produits alimentaires et pharmaceutiques ainsi qu'en photographie (sensibilisateurs) et en biologie (coloration des préparation microscopiques) ainsi que dans les indicateurs colorés et PH. Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie.

I.8. Le Rouge Congo

I.8.1. Historique

Le rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BOTTIGER, et il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleussait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles. La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge, mais il se trouve que cette année-là correspondait à la première exploration de cette région africaine par STANLEY et son inventeur se conforma à l'usage courant de cette époque de nommer une nouvelle substance en faisant référence à un événement important (**Ouari, 2017**).

I.8.2. Définition de Rouge Congo

Le rouge Congo est une molécule colorante (diazoïque). On utilise de moins en moins le rouge Congo dans l'industrie du textile car c'est un colorant toxique. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu. Le rouge Congo est très répandu également en histologie, c'est-à-dire l'étude des tissus biologiques, et en mycologie, c'est-à-dire l'étude des champignons (**Ouelaa, 2018**).

I.8.3. Structure du Rouge Congo

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués (**Ouari, 2017**).

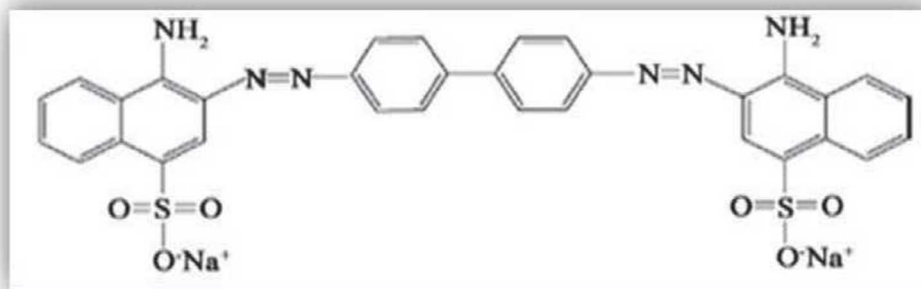


Figure I.2. Structure de Rouge Congo (formule chimique: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) (Bahia, 2015) .

I.8.4. Les Propriétés physiques et chimiques du Rouge Congo

Tableau I.5. Propriétés chimiques du Rouge Congo (Bahia, 2015) .

| | |
|-----------------------------|---|
| Nom chimique | 3,3'-[[1,1'-biphényl]-4,4'-divlbis(azo)]bis (4 aminonaphthalène-1-sulfonate) de disodium |
| Nombre de C.A.E | 573-58-0 |
| Index de Couleur :C. C.I | 22120 |
| Synonyme | Direct Red 28 |
| Formule chimique | $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ |
| Poids moléculaire (g.mol-1) | 696.663 |
| λ max (nm) | 500 |

Tableau I.6. Propriétés physiques du Rouge Congo (Ouelaa, 2018).

| Les propriétés physiques | |
|--------------------------|---|
| T° fusion | >360 °C. |
| Pression | 760 mmHg. |
| Solubilité | 25 g/l dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool. |

I.8.5.Utilisation

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides...etc. Néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile (Ouari, 2017).

I.8.6.Toxicité

Il faut savoir qu'à l'état pur, le rouge Congo :

- Est toxique par contact avec la peau.
- Provoque des brûlures.
- Est toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment: le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, laver immédiatement et

- abondamment avec une solution à 1 % de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) (**Ouari, 2017**).



Chapitre I I
Méthodes de traitement des eaux

II .1. Introduction

La pollution de l'environnement est l'un des problèmes majeur dans le monde, les industries constituent la première source de pollution y compris l'industrie textile. Cette dernière génère plus de 28.104 tonnes de colorants annuellement dans le milieu naturel. D'après le rapport publié en 2002 par CAR/PP, l'Algérie est dotée de 39 entreprises dans le secteur de textile, et y consomme 40.12 tonnes de colorants et pigments/an, 16356 t/an de matières auxiliaires et une quantité d'eau dépassant 4.8 millions m³/an. Ce qui génère des rejets volumineux et chargés. Cependant, selon les données publiées par la même référence, 30 % des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% réalisent le rejet sans épuration préalable (**Boucherit, 2016**) (Figure II.1).

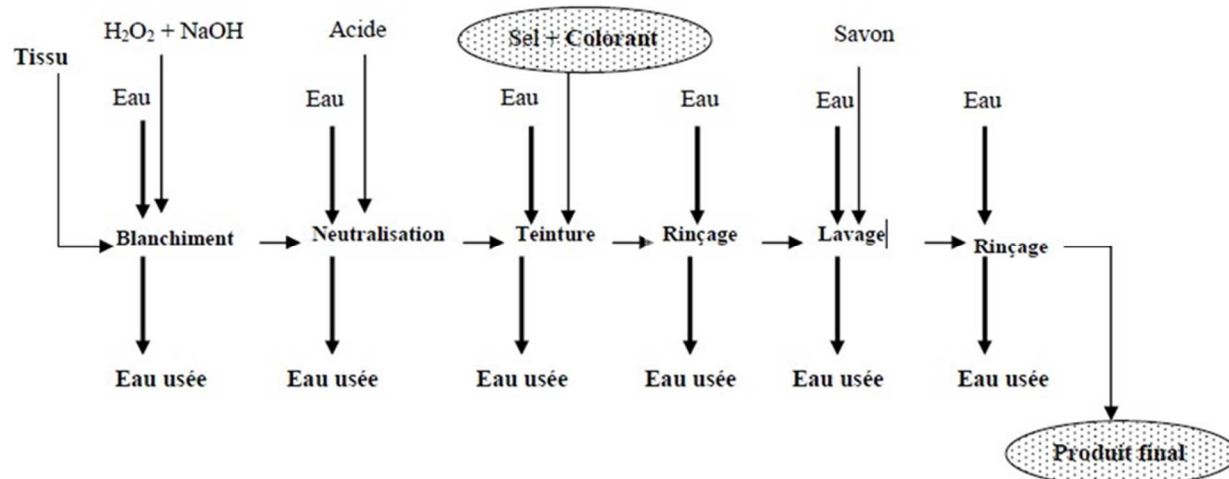


Figure II.1.: Présentation d'un procédé d'ennoblissement.

II.2. Méthodes de traitement des eaux résiduaires colorées

II.2.1. Traitement biologique

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels, en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr (1997), la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO5 > 0,5 par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO5/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des

polluants dans les eaux usées (**Hammami, 2008**). Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies en absence d'oxygène (**Larbi, 2008**).

II.2.1.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques, il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation (**Lamri, 2010**).

II.2.1.2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés, caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants mais de la formation de composés intermédiaires plus toxiques (**Lamri, 2010**).

II.2.2. Traitement chimique

L'oxydation est le traitement chimique, généralement, la plus utilisée comme procédé de décoloration. L'oxydation chimique est assurée par procédé d'oxydation simple ou bien par des techniques d'oxydation avancées.

II.2.2.1. Traitement chimique par oxydation simple

Le traitement chimique par oxydation simple s'applique aux colorants en faible concentration et qui résistent aux traitements de biodégradation. L'oxydation et la réduction sont les méthodes chimiques les plus connues. Les réactifs les plus utilisés pour le traitement d'oxydation sont H_2O_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 , $NaOCl$ et MnO_4 , et pour la réduction, le $Na_2S_2O_4$.

L'oxydation chimique conduit à la destruction ou la décomposition de la molécule du colorant.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants, et les colorants dispersés. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée (**Boucherit, 2016**).

II.2.2.2. Traitement chimique par oxydation avancée

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques « biologiquement récalcitrants », ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécule biologiquement dégradables. Ce sont les techniques d'oxydation avancées (TOA). Les TOA les plus efficaces sont celles qui forment des radicaux hydroxyles OH. Ils ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Ces méthodes sont basées sur l'irradiation U.V de l'eau à traiter en présence d'eau oxygénée (H_2O_2/UV), d'ozone (O_3/UV), ou d'une combinaison des deux ($O_3/H_2O_2/UV$) (**Harrlekas, 2008**).

II.2.2.2.1. Coagulation floculation

Le terme colloïde est proposé par Thomas Graham en 1861. Il provient des mots grecs ΚΟΛΛΑ (Kolla) qui signifie colle, et Εἶδος (eido) ou Εἶδος (eidomei) qui signifie comme.

- **Coagulation:** processus comportant, en premier lieu, la déstabilisation d'une suspension colloïdale, et, en second lieu, l'agrégation des particules en petits amas, ou flocons, sous agitation et sous l'action du mouvement brownien (**Elias, 2006**)

- **Floculation:** processus de grossissement et d'uniformisation des flocons sous l'influence d'un brassage modéré (**Elias, 2006**).

La coagulation-floculation permet la séparation des phases :

- Solide/liquide: élimination de matière en suspension.
- Liquide/liquide: élimination d'hydrocarbures et d'huiles/grasses. La coagulation et la floculation se définissent ainsi :

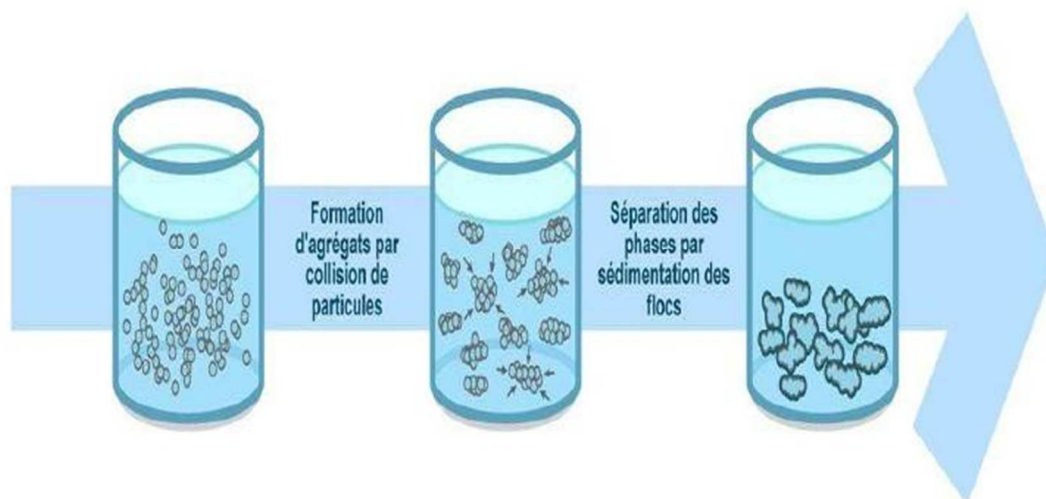


Figure II.2. : Processus de coagulation-floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation (**Hammami, 2008**).

II.2.2.2.2.Optimisation de la Coagulation

Lors de la coagulation, il faut chercher :

- La maximisation de la déstabilisation des particules et des colloïdes organiques pour faciliter leur agglomération et leur enlèvement subséquent, par un procédé de séparation solide-liquide;
- La minimisation de la concentration en coagulant résiduel;
- La minimisation de la production des boues;
- La minimisation des coûts d'opération ;

La coagulation optimale correspond au dosage de coagulant et au pH qui assurent l'atteinte de tous ces objectifs (**Tobiason,1999**).

II.2.2.2.3.Coagulants usuels

Les coagulants usuels sont :

- Sulfate d'aluminium hydraté (appelé communément alun) : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; dosages moyens 15 à 40 mg/l, chaque ppm d'alun produit 0,26 ppm de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et consomme 0,5 ppm d'alcalinité.
- Chlorure ferrique : FeCl_3 ; moins sensible que l'alun au contrôle du pH, et meilleur dans le traitement de la couleur; chaque ppm de FeCl_3 produit 0,66 ppm de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et consomme 0,9 ppm d'alcalinité.
- Poly-alumino-silico-sulfate (PASS) : $\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{SO}_4)_c(\text{SiO}_x)_d$.
- Aluminate de Sodium : NaAlO_2 .

II.2.2.2.4. Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation

Le mécanisme de déstabilisation des suspensions se fait par l'ajout de coagulants qui :

- Compressent la couche double.
- Neutralisent les charges de surface.
- Piègent le colloïde dans un précipité.
- Favorisent le pontage intra-particulaire pour s'assurer une déstabilisation adéquate, Il est impératif de disperser rapidement le coagulant de façon à éliminer les réactions entre les espèces responsables de la coagulation.
- Uniformiser le coagulant.
- Fournir l'énergie nécessaire au pontage inter particulaire.
- Nécessite un mélange court et intense.

II.2.2.2.5. Théorie de la double couche

La difficulté de séparation des colloïdes présents dans une eau par simple décantation ou filtration provient du fait que ces particules, qui sont d'origine minérale (argiles), végétale (acides humiques ou fulviques, algues), animale (zooplancton), humaine (suspensions grasses) ou industrielle (eaux résiduaires diverses), sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent le phénomène (**Bensadok, 2007**).

- Helmholtz : selon cette théorie, la totalité de la surface du colloïde est recouverte par les ions positifs assurant ainsi une électroneutralité.
- Guy-Chapman : la couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité s'obtient à plus grande distance.

Stern combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une double couche.

La figure ci-dessous montre les différentes couches et le potentiel électrique des particules colloïdales.

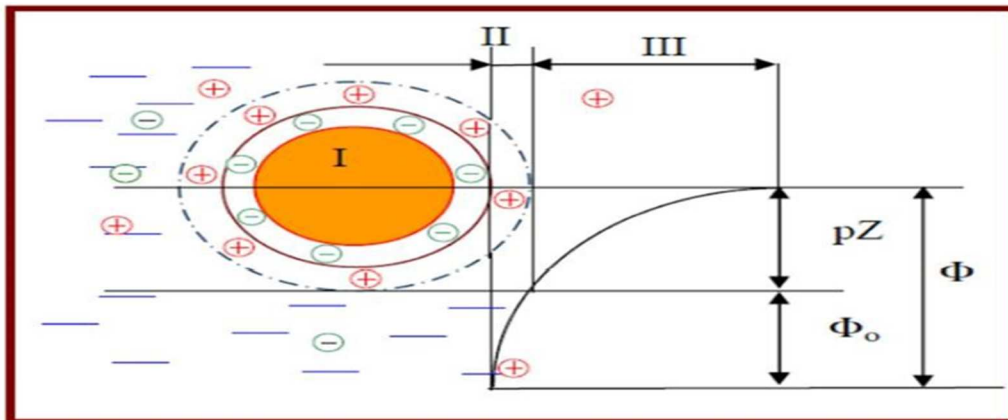


Figure II.3. : Potentiel électrique de particules colloïdales (Bensadok, 2007).

I: Particule colloïdale.

II: Couche adhérente de Stern.

III: Couche diffuse de Gouy-Chapman.

Φ : Potentiel total à l'interface.

Φ_0 : Potentiel différentiel dans la couche adsorbée. ζ : Potentiel zéta.

Un colloïde se caractérise par deux potentiels:

- Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;
- Potentiel zéta ou potentiel électrocinétique.

Le potentiel thermodynamique est présente à la surface même du colloïde mais est malheureusement non mesurable par des méthodes simples.

Le potentiel zéta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

II.2.2.2.6. Etapes de l'agitation

D'après Chenna (2016), les étapes de l'agitation doivent :

- Fournir suffisamment d'énergie pour disperser les coagulants utilisés.
- Les réactions de coagulation ont lieu rapidement.
- Réactions de précipitation sont plus lentes.
- Utilisation du gradient de vitesse pour déterminer l'efficacité de l'agitation.

II.2.3. Traitement physiques

II.2.3.1. L'adsorption

II.2.3.1.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène

de surface, à distinguer de l'adsorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide. Pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

On examinera, dans ce chapitre, les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, c'est à dire l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par des solides considérés généralement comme phases pures.

L'adsorption par un solide est un phénomène physique de fixation de molécules à la surface de ce solide et les forces d'interaction sont faibles et de type Van Der Waals.

C'est l'extraction d'un soluté d'un solvant liquide sur la totalité de la surface du solide. Si le solide est poreux, alors à la surface externe s'ajoute, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide est désigné comme adsorbant et le liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. (Bougdah, 2007)

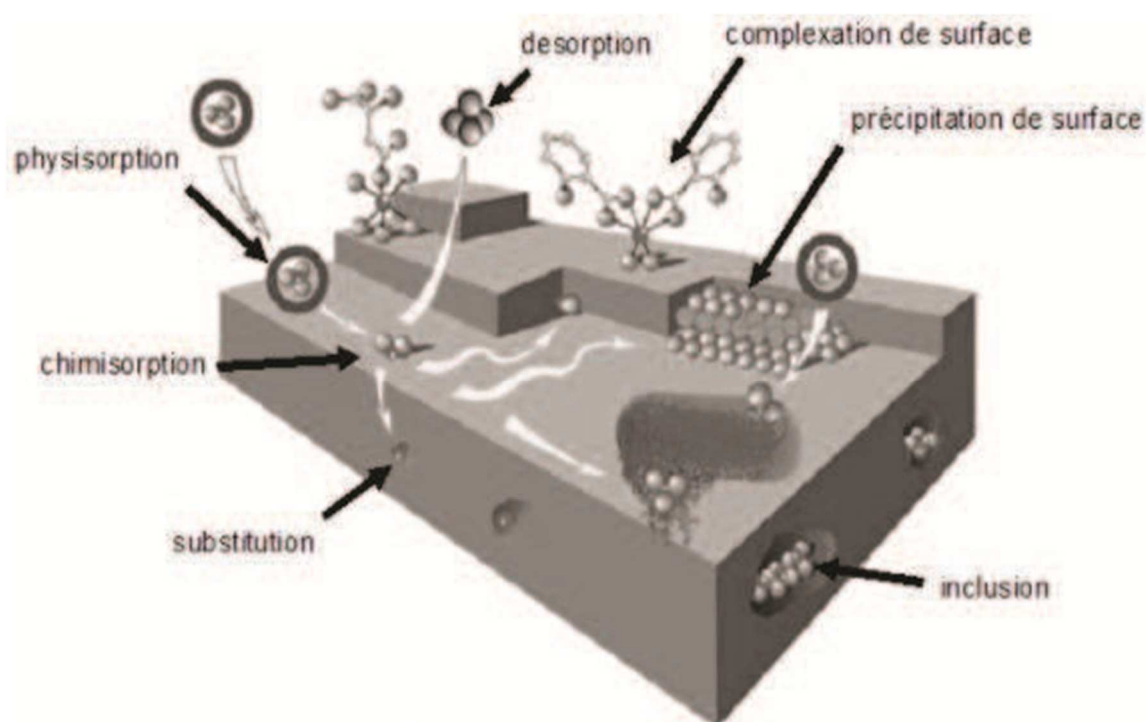


Figure II.4. : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide-liquide (Manceau, 2002).

II.2.3.1.2. Importance de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a une importance capitale dans de nombreuses applications industrielles et environnementales. En effet, il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents également en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans

les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides. En effet, l'adsorption peut se faire selon deux types de mécanisme : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

II.2.3.1.3.Chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol. L'adsorption chimique ne concerne qu'une très petite fraction de la surface intra particulaire totale du solide (**weber, 1980**).

II.2.3.1.4.Physisorption

L'adsorption physique ou physisorption, est un phénomène réversible et rapide du à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre le solide et la substance adsorbée d'origine électrostatique de nature faible et de type "Van Der-Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation (**Puri, 1980**).

Tableau II.1. : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (**Bougdah, 2007**).

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|--------------------------|---|---------------------------------------|
| Energie d'adsorption | 5 à 10 Kcal/mole | 20 à 100 Kcal/mole |
| Température de processus | Inférieur à la température d'ébullition de l'adsorbat | Elevée |
| Nature de liaison | Physique (Van der Waals) | Chimique |
| La désorption | Plus ou moins parfaite | Difficile |
| Energie d'activation | Non appréciable | Peut être mise en jeu |
| La cinétique | Très rapide | Lente |
| Etat de surface | Formation de multicouches | Conduit tout ou plus à une monocouche |

II.2.3.1.5.Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement suivant quatre étapes. La figure II.5 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

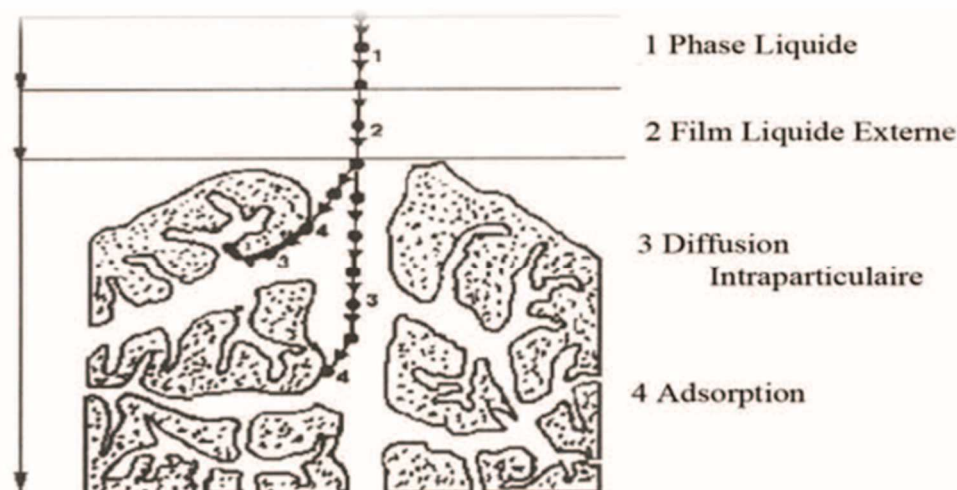


Figure II.5. : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Flora, 1989).

Avant son adsorption, le soluté passe par plusieurs étapes :

1-Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2-Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3-Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4-Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

L'équilibre d'adsorption entre adsorbant et adsorbat, dépend des facteurs décrits ci-après.

II.2.3.1.6. Effet de la surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique (Edeline, 1998). La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules. La surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. La surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale (Massechelein, 1996).

II.2.3.1.7. Effet de la porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (Ubago-Perez, 2006).

II.2.3.1.8. Effet de la nature de l'adsorbant

D'après la règle de Lundenius (**Tchobanoglous, 2003**): « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube (**Adamson, 1960**), l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues on parle souvent que : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » et l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues (**Edeline, 1998**).

II.2.3.1.9. Effet de la polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un adsorbant plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...etc.) (**Naib, 2006**).

II.2.3.1.10. Effet du pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides (**Massechelein, 1996**).

II.2.3.1.11. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique selon l'adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature attestant de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés pour des adsorbants variés et peu coûteux avec divers colorants (**Ramesh, 2005**).

II.2.3.1.12. Isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $Q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes (**Edeline, 1998**).

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (Q_e) est donnée par l'équation suivante (**Limousin, 2007**)

$$Q = [(C_0 - C_e)/m] \times V$$

Avec:

Q: quantités de RC absorbées (mg/g).

Co : concentration initiale de solution de RC en (mg/l) .

Ce : la concentration de solution RC résiduelle en (mg/l).

V : volume de la solution de colorant utilisé (l).

m : masse de biosorbant (g).

II.2.3.2.Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux, tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation (**Hammami. 2008**).



Chapitre I I I
Matériels et méthodes






□.1. Introduction

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de l'université d'Ahmed Draya d'Adrar et laboratoire de l'Agence Nationale des Ressources Hydriques ANRH -Adrar. Le but de cette partie est : étudier l'adsorption du Rouge Congo à partir d'une solution aqueuse par un déchet organique (Régimes de palmier dattier) en étudiant l'effet de quelques paramètres influençant l'adsorption : le temps de contact, la quantité d'adsorbant, la granulométrie d'adsorbant et le pH de la solution.

Donc, dans ce chapitre, on va exposer la démarche expérimentale avec le matériel et les produits chimiques nécessaires à son application.

□.2. Produits et matériels

Tableau □.1 : Propriétés et rôle des produits et des matériels.

| Les produits/les matériels | Nom | Propriétés et rôle |
|---|---|---|
|  | L'acide chlorhydrique | Masse molaire : 36,458 g/mol. Formule : HCl. Masse volumique : 1,19 g/cm ³ à 20 °C . Utilisé pour maintenir un pH acide. |
|  | L'hydroxyde de sodium | Masse molaire : 39.997g/mol. Formule : Na OH. Masse volumique : 2.13g/cm ³ . Utilisé pour rendre la solution basique. |
|  | Rouge Congo | Formule : C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂ . Solubilité : 25 g/L dans l'eau à 20 °C et très soluble dans l'alcool. PKa : environ 4. Pression d'ébullition : 760 mmHg. Nom UICPA : acide benzidinediazo-bis- ; 1- naphtylamine-4-sulfonique. Colorant d'étude |
|  | Spectrophotomètre UV-Visible (DR6000) | Mesure d'absorbance |
|  | pH- mètre | Mesure de PH |

□.3. Préparation de l'adsorbant

Les régimes de palmier dattier (RPDD) sont collectés au niveau de (oasis– Adrar). Après la collecte, les déchets sont lavés avec de l'eau jusqu'à ce que l'on se débarrasse de la saleté. Ensuite les déchets sont lavés avec d'eau distillée plusieurs fois. Après avoir sécher les

déchets nettoyés, nous broyons le déchet (RPD) pour obtenir de petits morceaux. Les déchets sont par la suite tamiser.



Photo □.1. Lavage de déchet (RPD).



Photo □.2. Séchage de déchet (RPD).



Photo □.3. Déchets de régime palmier dattier.

□.4. Préparation de solution mère

La solution mère de Rouge Congo est préparée à raison de 100 mg dans 1 litre d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées, afin d'établir la courbe d'étalonnage qui a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles du colorant en fonction de l'adsorption.

Les concentrations résiduelles du Rouge Congo sont déterminées après mesure de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$.



Photo □.4. La solution mère avec les solutions filles.

□.5.Méthode d'analyse

La détermination de la concentration résiduelle du colorant est effectuée grâce au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde 500 nm qui correspond au maximum d'adsorption de Rouge Congo. La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. L'adsorption moléculaire est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'adsorption moins que 1.

□.6.Etude d'adsorption de Rouge Congo sur les régimes de palmier dattier

III.6.1.Effet de temps de contact de colorant avec l'adsorbant

- La concentration initiale des 4 solutions (4 béchers) du RC est de 100 mg/L.
- Temps de contact de chaque béchers est (1h ,2h ,3h, 4h).
- La masse de l'adsorbant est 1g.
- Le volume de la solution est 30 ml de solution.
- La vitesse d'agitation est de 300 tr/ min.
- La lecture de l'absorbance se fait à 500 nm pour chaque solution après filtration.



Photo □.5. Test d'effet de temps de contact de colorant avec l'adsorbant.

III.6.2 Effet de la quantité de l'adsorbant

- La concentration initiale des 4 solutions (4 béchers) du RC est de 100 mg/L.
- Les masses d'adsorbant ont des valeurs de (0.25, 0.5, 1, 1.25 et 1.5 g).
- Le volume de la solution est 30 ml de solution.
- Temps de contact de chaque béchers est (1h).
- La vitesse d'agitation est de 300 tr/ min.
- La lecture de l'absorbance se fait à 500 nm pour chaque solution après filtration.



Photo □.6. Test d'effet de la quantité de l'adsorbant.

III.6.3.Effet de différent granulométries de l'adsorbant

- La concentration initiale des 3 solutions (3 béchers) du RC est de 100 mg/L.
- Les granulométries de l'adsorbant est de (0.2mm, 0.4mm ,1mm)
- Temps de contact de chaque béchers est (1h).
- La masse de l'adsorbant est 1.5g.
- Le volume de la solution est 30 ml de solution.
- La vitesse d'agitation est de 300 tr/ min.
- La lecture de l'absorbance se fait à 500 nm pour chaque solution après filtration.

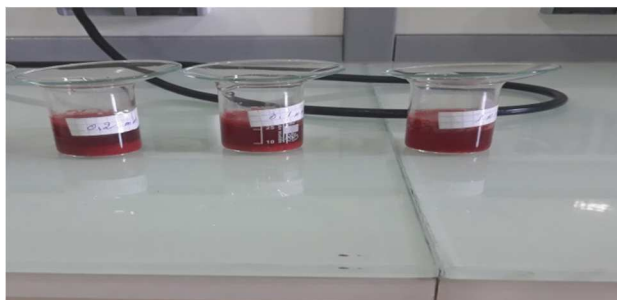


Photo □.7. Test d'effet de différentes granulométries de l'adsorbant.

III.6.4.Effet de pH sur l'adsorption du RC

- La concentration initiale des 5 solutions (5 béchers) du RC est de 100 mg/L et votre pH est 6.7.
- On varie le pH dans chaque bécher (3, 4, 10, 12) par l'ajout des quelques gouttes d'acide HCl ou quelques gouttes de Na OH (ne varions pas le pH de bécher 3)
- Les granulométries de l'adsorbant est de (0.2mm).
- Temps de contact de chaque béchers est (1h).
- La masse de déchet est 1.5g.
- Le volume de la solution est 30 ml de solution.
- La vitesse d'agitation est de 300 tr/ min.

- La lecture de l'absorbance se fait à 500 nm pour chaque solution après filtration.



Photo □.8. Test d'effet de pH de solution de RC sur l'adsorption.

III.7. Quantités de RC absorbées

Pour calculer la quantité de RC biosorbée Q on utilise la formule suivante :

$$Q = [(C_0 - C_e)/m] \times V$$

Avec:

Q : quantités de RC absorbées (mg/g).

C_0 : concentration initiale de solution de RC en (mg/l) .

C_e : la concentration de solution RC résiduelle en (mg/l).

V : volume de la solution de colorant utilisé (l).

m : masse de biosorbant (g).

III.8. Rendement d'élimination

Pour calculer le rendement d'élimination de RC (%), on applique la formule :

$$R (\%) = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100$$

Avec :

C_0 : concentration initiale de solution de RC en (mg/l) .

C_e : concentration de solution RC résiduelle en (mg/l).



ChapitreIV
Résultats et discussion

IV.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir des expériences menées dans l'étude de l'adsorption du colorant anionique (élimination du Congo rouge de l'eau par des régimes de palmier dattier), discutés et interprétés.

□.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du RC a été obtenue en mesurant l'absorbance « A » des solutions du Rouge Congo diluées à concentration comprise entre 5 et 25mg/l. (tableau □.1) à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ (figure □.1). Nous avons tracé la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration ($\text{Abs} = f(C)$) qui présente une relation linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.999$.

Tableau □.1 : Valeurs des densités optiques correspondantes aux différentes concentrations.

| C(mg/l) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|----------|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ads (nm) | 0 | 0,2698 | 0,5389 | 0,8006 | 1,0550 | 1,3141 |

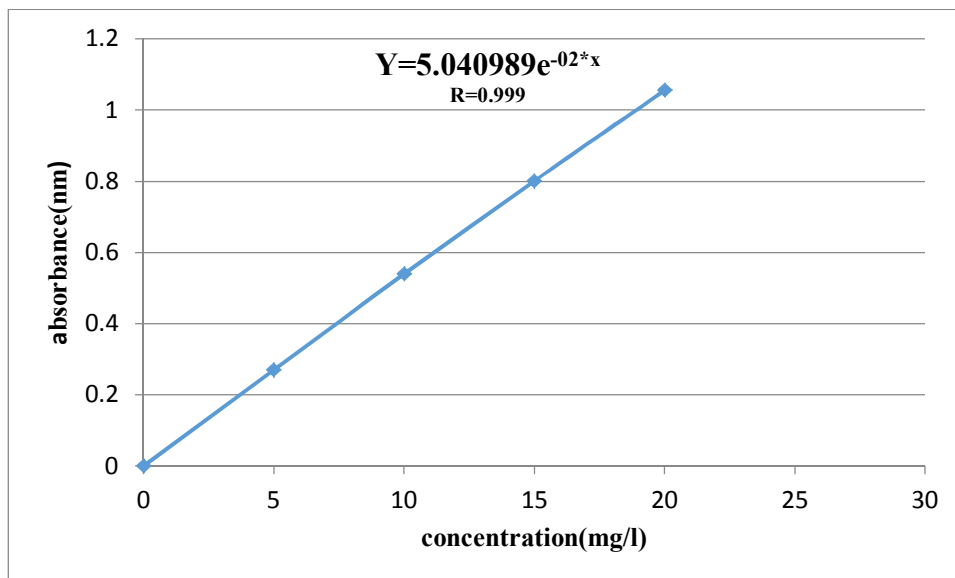


Figure □.1. Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Congo.

Pour déterminer les concentrations résiduelles de RC dans la phase liquide à l'instant t, on utilise l'équation linéaire : $Y = 5.040989e^{-02 \cdot x}$

Y : l'absorbance (A) à l'instant t.

X : la concentration résiduelle de RC à l'instant t.

□.3. Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption

□.3.1. Effet de temps de contact de colorant avec l'adsorbant

Pour étudier l'effet de temps de contact du RC avec l'adsorbant RPD, on a fait varier le temps de contact de 1h, 2h, 3h et 4h, la concentration du RC est 100 mg/l, la quantité de déchet est de 1 g, le volume de solution est 30 ml avec une agitation de 300tr/ min. Nous observons que les résultats sont très proches, avec la plus faible concentration de RC obtenue à temps de contact 1h (figure □.2) présente la variation de la quantité adsorbée de RC en fonction du temps de contact.

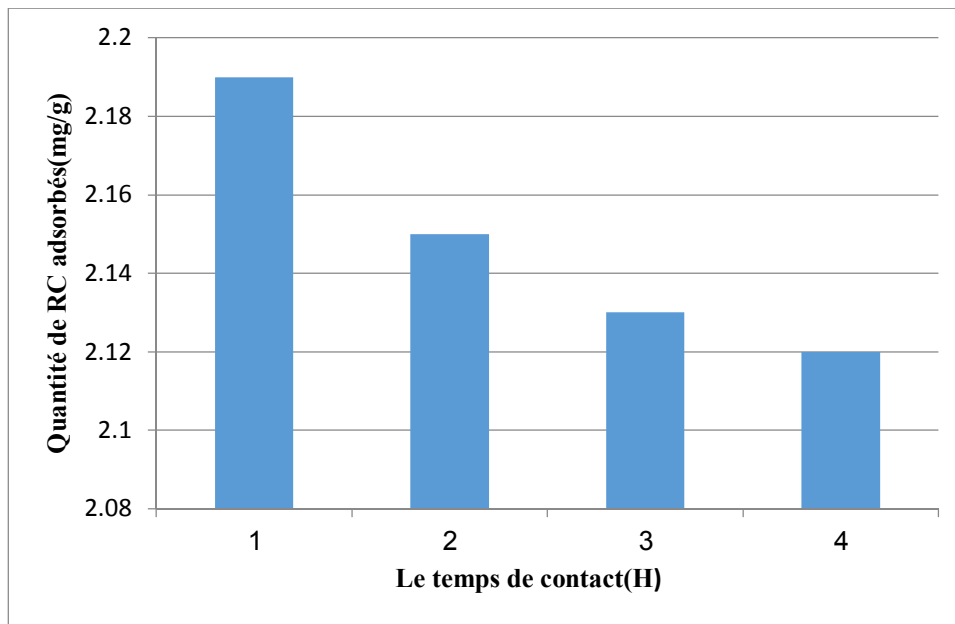


Figure □.2. Variation de la quantité adsorbée du RC en fonction du différents temps de contact de colorant avec l'adsorbant.

□.3.2. Effet de la quantité des régimes de palmier dattier

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant RPD sur l'absorption de RC dans le temps de 1h pour une concentration initiale de RC égale à 100 mg/l et un volume de solution de 30 ml, on a la masse de RPD: 0,25 g 0,5g 1g 1,25g et 1,5g, on note que lorsque la masse de RPD augmente, la concentration en RC résiduelle diminue au c'est-à-dire que lorsque la masse en RPD augmente, le taux d'adsorption de RC augmente.

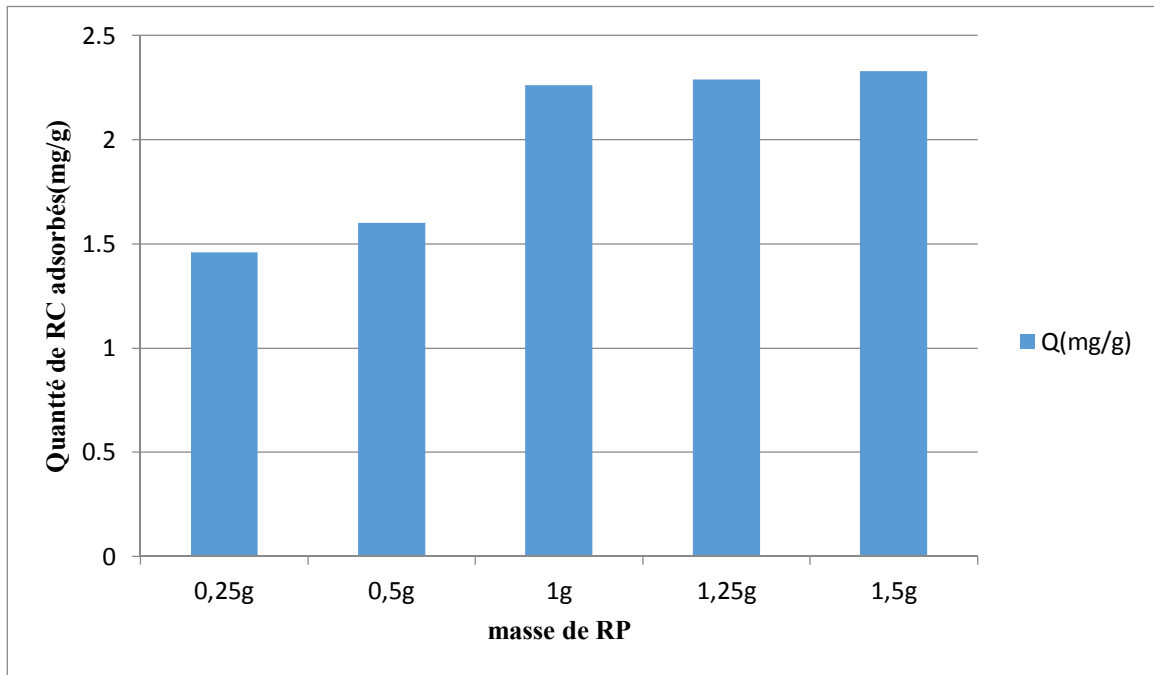


figure □.3 présente la variation de la quantité adsorbée de RC en fonction des différentes masses de RPD.

□.3.3. Effet de différentes granulométries de l'adsorbant

Pour étudier l'effet de différentes granulométries de l'adsorbant nous tamisons l'adsorbant et obtenons les granulométries suivantes : (0,2mm. 0,4mm. 1mm) la concentration du RC 100mg/l, la quantité de déchet est de 1,5 g, le volume de solution est 30 ml avec le temps de 1h. Nous observons que lorsque la granulométrie de RPD diminue, la concentration en RC résiduelle diminue. La Q_t augmente (figure □.4).

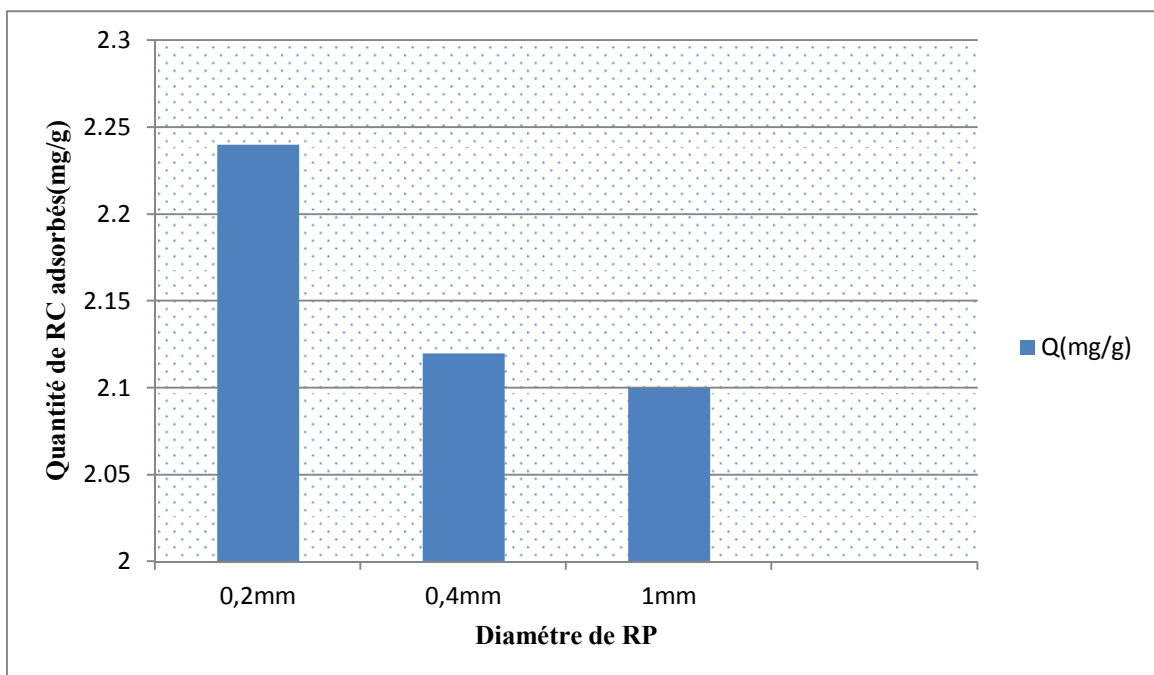
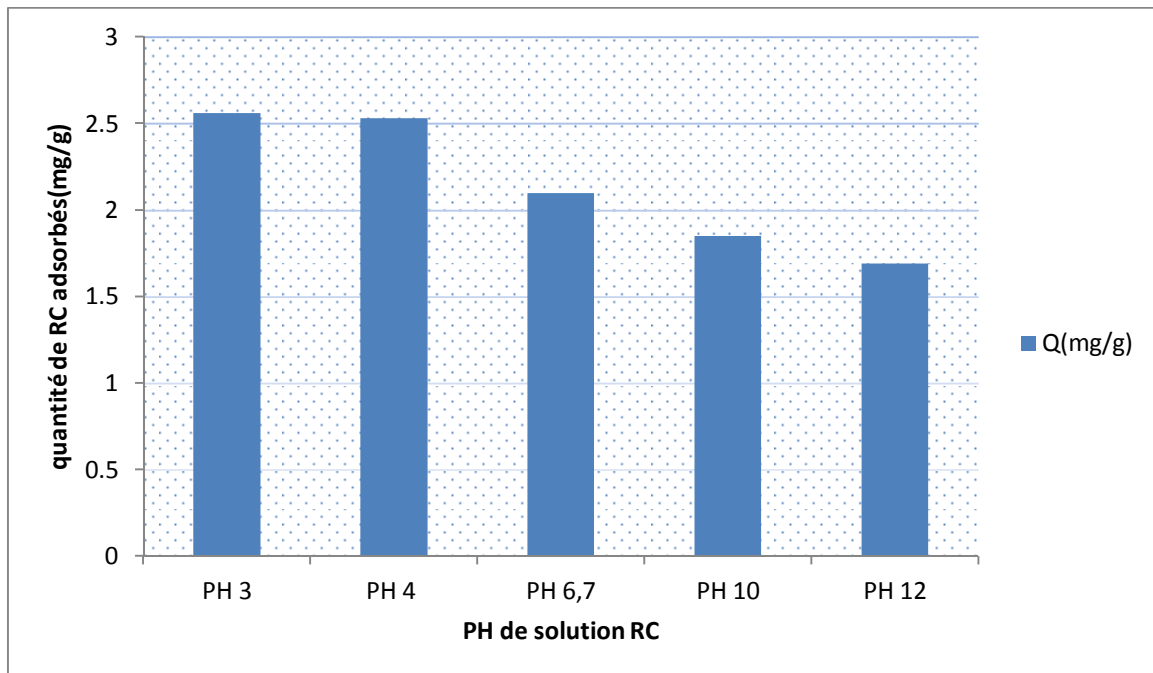


Figure □.4. Variation de la quantité adsorbée du RC en fonction de différents granulométries

□.3.4.Effet de pH

On a étudié l'évolution de la quantité adsorbée du RC pour différentes valeurs de pH de la solution (3, 4, 6,7, 10, 12) la concentration du RC 100mg/l, la quantité de déchet est de 1,5 g, le volume de solution est 30 ml avec le temps de 1h. A travers cette expérience, on remarque que dans le milieu acide, plus les valeurs de pH sont faibles, plus la valeur de Q_t devient plus importante. Dans le cas du milieu basique, on observe une diminution des valeurs de Q_t (figure□.5). Sur la base de ces observations, nous concluons que cette couleur est bien adsorbée par les RPD en milieu acide, on peut expliquer ça par la charge négative de la surface de particules de RPD et en présence d'ions H^+ , ceci engendre des attractions électrostatiques entre la surface d'adsorbant et le colorant. Cependant, en milieu basique, la surface de RPD est chargée positivement, ce qui favorise la répulsion électrostatique entre le colorant (RC) et la surface d'adsorbant proposé dans cette étude.



Figure□.5. Variation de quantité adsorbée de RC en fonction du différents pH de solutions.

□.4. Calcul du rendement d'adsorption

Une étude de l'adsorption du Rouge Congo à l'aide de régimes de palmier dattier, en présence de différents facteurs, (le temps de contact, la quantité d'adsorbant, la granulométrie d'adsorbant et le pH.). Nous avons calculé le rendement d'adsorption pour chaque facteur pour lequel nous avons obtenu les illustrations suivantes :

□.4.1. Rendement d'adsorption en fonction de temps de contact avec RPD

Cette illustration (figure□.6) représente les valeurs de rendement d'adsorption en termes de temps de contact. Nous constatons que le rendement d'adsorption est le meilleur pour un temps de contact égal à 1h avec un taux de rendement égale à 73%.

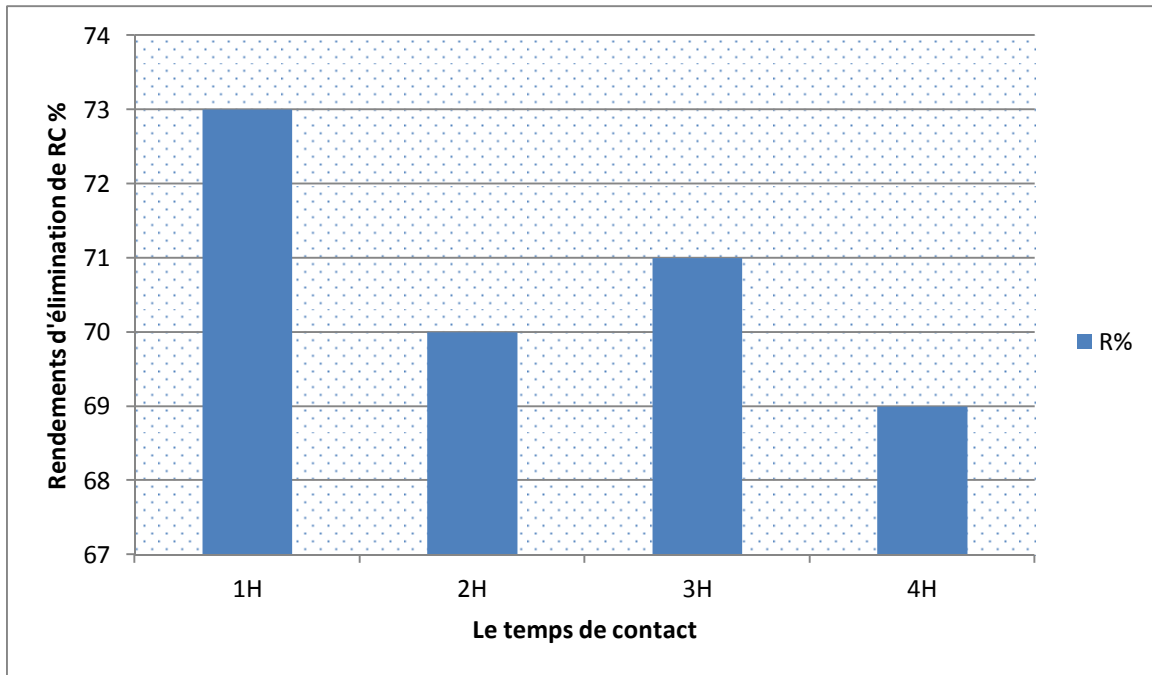


Figure □.6 : Rendement d'adsorption en fonction de temps de contact avec RPD.

IV.4.2. Rendement d'adsorption en fonction de la quantité de RPD

Cette illustration représente les valeurs des rendements d'adsorption en termes de quantité adsorbée. On note que le rendement est le meilleur pour une quantité de déchet égale à 1.25g et que sa valeur est égale à 76% (figure □.7).

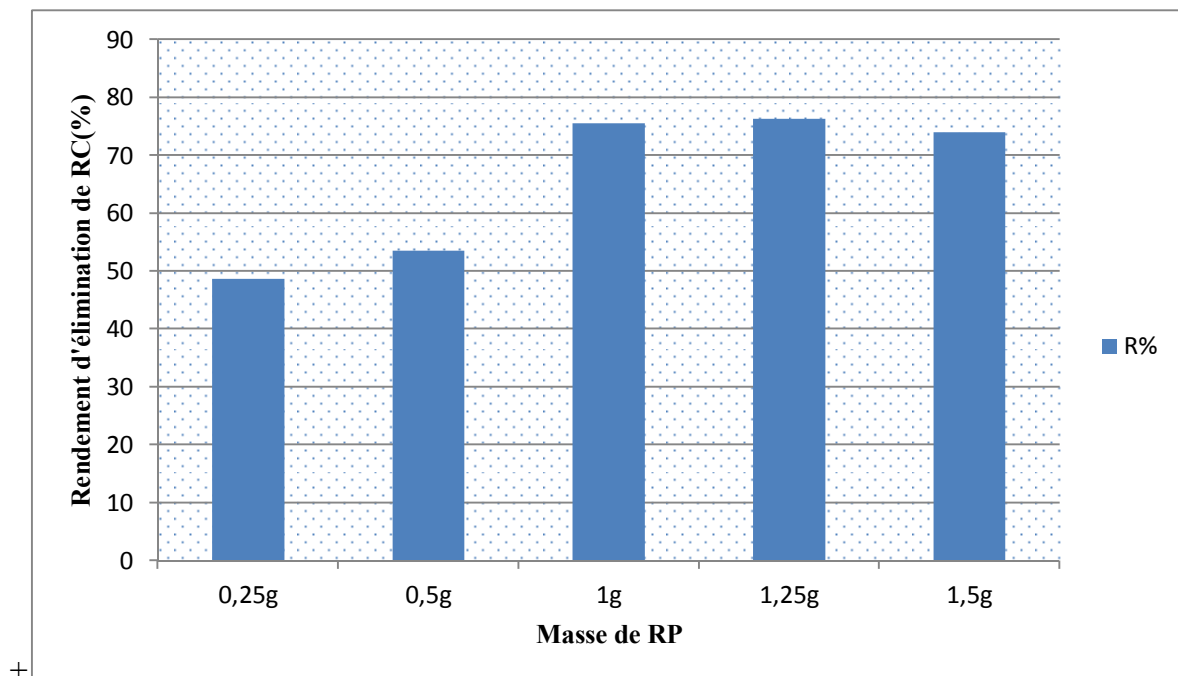


Figure IV.7. Rendement d'adsorption en fonction de la quantité de RPD.

IV.4.3. Rendement d'adsorption en fonction de dimension de l'adsorbant

Cette illustration représente les valeurs des rendements d'adsorption en termes de granulométrie d'adsorbée. On note que le rendement est le meilleur pour une granulométrie de déchet égale à 0.2mm et que sa valeur est égale à 75% (figure □.8).

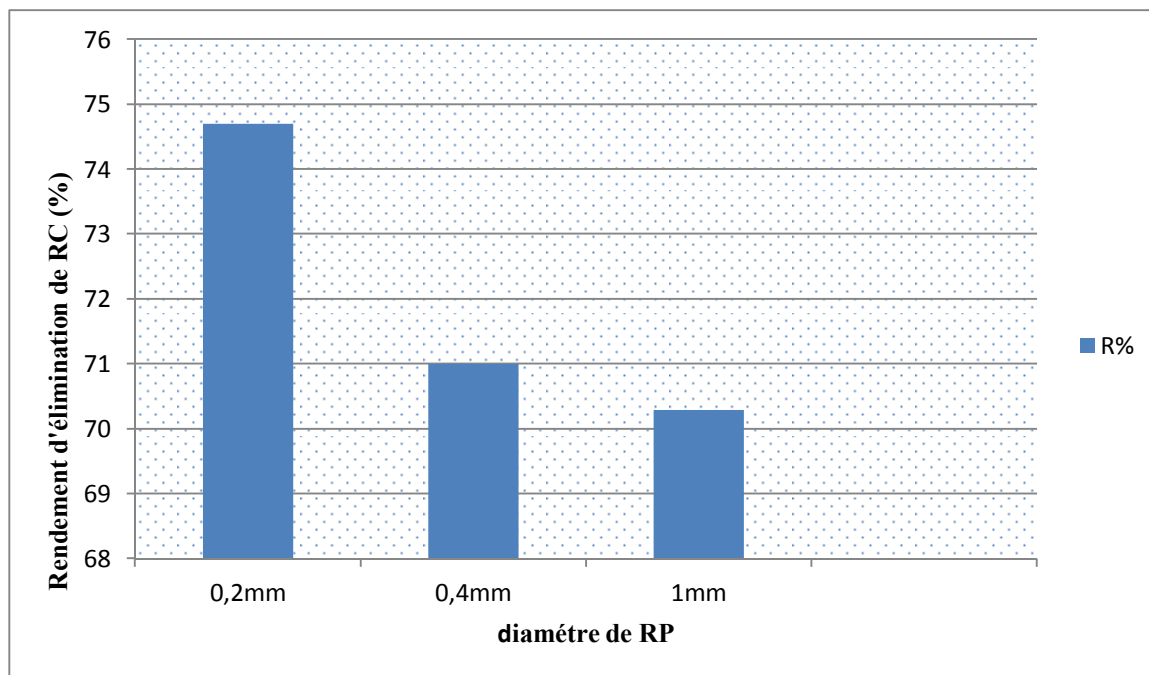


Figure □.8. Rendement d'adsorption en fonction dimension de l'adsorbant.

IV.4.4. Rendement d'adsorption en fonction de pH

La figure ci-dessous représente les valeurs des rendements d'absorption en fonction de pH. On note que lorsque le pH est égal à 3 (dans le milieu acide), le rendement atteint une valeur supérieure à 85.5%, tandis que dans les autres pH, le rendement était inférieur et de valeurs différentes (Figure □.9).

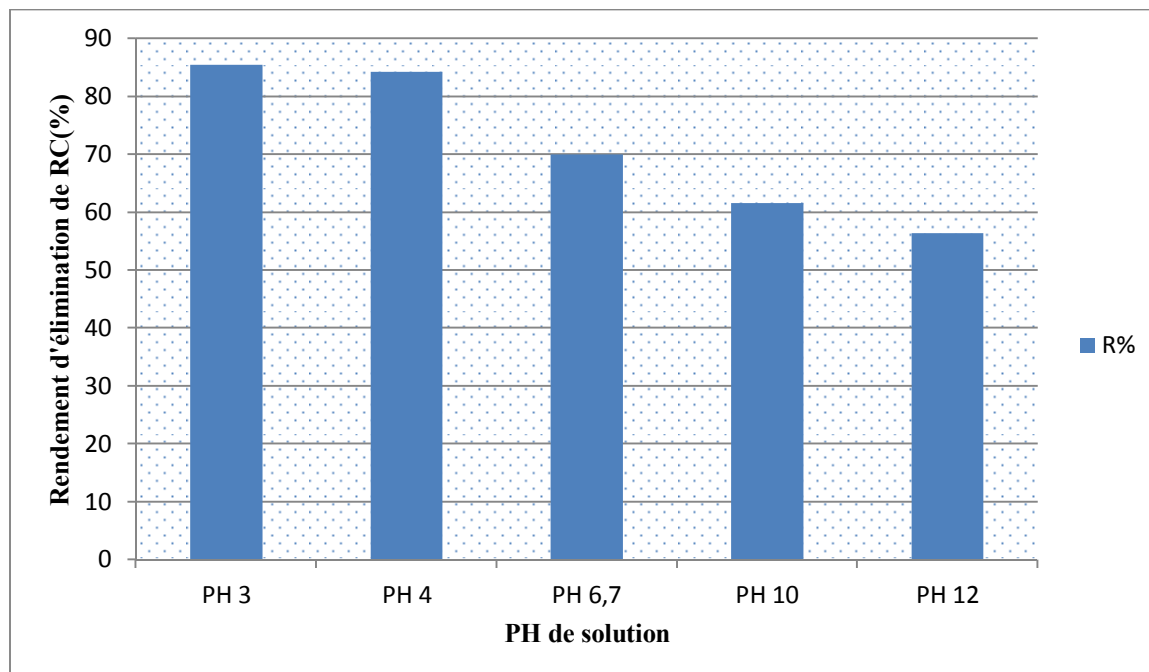


Figure □.9. Rendement d'adsorption en fonction de pH.

Tableau □.2. Valeurs de pH de chaque bécher..

| Bécher | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|---|---|-----|----|----|
| pH | 3 | 4 | 6.7 | 10 | 12 |

Après avoir calculé le rendement d'adsorption pour chaque facteur, nous concluons que les meilleures valeurs permettant d'obtenir un bon rendement pour une concentration de RC 100mg/l et un volume de solution de 30ml sont les suivantes :

Tableau □.3. Démontrer les meilleures valeurs permettant d'obtenir un bon rendement.

| Paramètre | Valeur |
|-----------------------------|---------------|
| Temps de contact | 1h |
| Quantité d'adsorbant | 1.5g |
| pH | 3 |
| Granulométrie | 0.2mm |

Conclusion générale

La pollution de l'eau constituée une menace majeure pour la vie humaine. Par conséquent, la surveillance de la qualité de l'eau est devenue très indispensable. Parmi les contaminants les plus répandus dans le monde figurent les colorants. Il est alors nécessaire de réduire voire d'éliminer ces colorants par des méthodes de traitement biologiques, physiques et chimiques.

L'objectif principal de ce mémoire était d'étudier l'utilisation de déchets agricoles naturels largement disponibles en Algérie afin d'éliminer la couleur des eaux usées industrielles contenant un colorant anionique. Les régimes de palmier dattier ont été utilisés comme matériau adsorbant afin de purifier l'eau d'une éventuelle contamination par le polluant organique dite Rouge Congo. Le choix du processus d'adsorption a été effectué grâce à leur propriété qui est considéré comme l'un des moyens les plus courants d'éliminer les colorants des eaux en général.

Dans ce travail, l'adsorption de RC sur les RPD a été testée en étudiant l'effet du temps de contact, la granulométrie d'adsorbant et le pH et de la quantité de régime de palmier dattier sur cette adsorption.

Les premiers résultats ont montré que le RPD est un bon adsorbant pour le Rouge Congo. Après avoir testé les différents facteurs qui affectent cette adsorption. Où il a été enregistré que le meilleur temps de contact est celle d'une heure. Le plus grand taux d'élimination du polluant été de 73% à un pH de 3 et une quantité de 1,25 grammes, on utilisant la granulométrie de 0,2 mm.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- Adamson, W. (1960).** Physical Chemistry of surfaces, 2nd Ed; Interscience, New York.
- Alinker, R, Clarke, E,(1980).** The ecology and toxicology of synthetic organic pigments. Chemosphere. Pergamon Press Ltd.pp, 9, 595-609.
- Azbar, N, Yonar, T, Kestioglu, K,(2004).** Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. Chemosphere, pp., 35-43.
- Bahia, M.(2015),**Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, thèse du doctorat, Université de Lorraine, p81
- Barka,N,(2008).** Thèse doctorat. Université Agadir -Maroc .
- Bauer, A, Geier, J, Lessmann, H, Elsner, P, (2004).** Contact allergy to textile dyes. Akt. Dermatol.pp, 30, 23-27.
- Bauer, C, Jacques, P., Kalt, A, (2001).** Photo-oxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. J. Photochem. Photobiol. A: chem., 140, 87-92.
- Baughman, L, Perenich, T,(1988).** Fate of dyes in aquatic systems: I Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds. Environ. Toxicol. Chem., pp, 183-199.
- Ben haoued ,Z,(2017).** Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchets organiques, Mémoire Master Académique Université Kasdi Marbah Ouargla.
- Benaissa , A,(2011).** Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, thèse du doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine, pp 10,15,36.
- Boucherit, N.(2016).** Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-enzyme. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri. Tizi Ouzou. 195p.
- Bougdah,N ,(2007).** Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite.
- Brown, M, Devito, S,(1993).** Predicting azo dye toxicity. Critical review in Environ. Sc. And Techn,pp, 405- 414.
- CAR/PP (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre), (2002).** Prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne. RAC/CP Publication, Barcelone, pp. 97-102.
- Christie, R.,(2001).** Colour Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.
- Crepy, M, (2004).** Dermatoses professionnelles aux colorants. Doc Méd Trav., 100, 565-576.
- Culp, S, Beland, F, Heflich, R, (2002).** Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. Mutation research, pp. 506-507, 55-63.
- Dabrowski, P, Podkoscienlly, Z, Hubicki, M, Barczak.(2005).** Chemosphere, pp,1049.
- De Flora, K. Wetterhahn, E.(1989).**Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity, Life Chemi Reports,pp, 169-244.
- Donze, J. (1988).** Colorants textiles, Techniques de l'ingénieur, vol. K2, noK350, Paris.
- Dos Santos, A, Cervantes, F, Van Lier, J,(2007).** Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresource Technology, pp, 2369-2385.
- Dubrisay,R ,(1949).** Phénomènes colloïdaux», Ed:Paris, Librairie Armand Colin, pp, 188.
- EdelineF ,(1998).** épuration physico-chimique, théorie et technologie de eau, Ed. Cebedoc, Sprl, Liège.
- Edwald, J, et Tobiasson, J,(1999).** Coagulation: USA requirements and a broader view, In:Removal of humic substances from water, conference proceeding Thronheim.

Elias, A. (2006). Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination des métaux de transition. Mémoire Master. Université du Québec, Montréal. 182p.

Flandrin-Bletty, M. (1991). Technologie et chimie des textiles, Ed. Cépaduès, pp.182-186.

Fontenot, E, Lee, Y, Matthews, R, Zhu, G, Pavlostathis, S, (2003). Reductive decolorization of a textile reactive dye bath under methanogenic conditions. Appl. Biochem. Biotechnol., 109, 207-225.

Guillemonat, A, Traynard, C, (1970). Chimie organique, tome 2, Ed. Armond Colin, Paris, pp. 161-166.

-Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Valée.

Hammami, S.(2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat. Université de Marne la Vallée. 208p.

Hao, O, Kim, H., Chang, C, (2000). Decolorization of wastewater. Crit. Rev. Env. Sci. Technol., pp, 449-505

Harrlekas, F. (2008). Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse Doctorat. Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. 178p.

Hatch, K, Maibach, H, (1999). Dyes as contact allergens: a comprehensive record, Dyes and Colorist & American dyestuff reporter, pp, 53-59.

Hunguer, K. (2003). Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Ed. Wiley-VC, Cambridge, pp. 1-6.

Kacha, S, Ouali, M, Elmaleh, S, (1997). Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et les sels d'aluminium. Rev.Sci.Eau., 2, 233- 248.

Laing, D, Dudley, R, Hartshorne, A, Home, J., Rickard, A, Bennett, C, (1991). The extraction and classification of dyes cotton and viscose fibres, Forensic Science International, Eilsevier Scientific Publishers Ireland Ltd, 50, 23-35.

Lamri, N.(2010). Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire Magister. Université Mentouri de Constantine. 122p.

Larbi, F. (2008). Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Mémoire Magister. Université Paris-Est et Tunis El Manar. 126p.ng, K.T., Fulk, G.E., Egan, M., 1978. Reduction of azo dyes by intestinal

Limousin ,G.,Gaudet,R. Charlet, L. Szenknet, S. Barthese,V. and Krimissa,M.(2007). Appl. Geochem., PP 294-275.

Manceau, M. A. Marcus, N. Tamura, (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, pp, 341-428.

Masschelein,J.(1996). Processus unitaires du traitement de l'eau potabl, Ed. Cebedoc Sprl, Liège.

McMullan, G, Meehan, C, Conneely, A, Kirby, N, Robinson,T,Nigam, P, Banat,M. Marchant, R, Smyth, F, (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. Appl. Microbiol. Biotechnol, PP ,56, 81-87.

Mioque, M., Combert Farnoux, C., Moskowitz, H.,(1990). Abrégé de chimie organique, tome 2, Ed. Masson, Paris, pp. 206-208.

Naib, N.,(2006).Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience , Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.

Nait Merzoug, N,(2014). application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, MÉMOIRE de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, pp12,14.

O'Mahony, T, Guibal, E, Tobin, J.M.,(2002). Reactive dye biosorption by rhizopus arrhizus biomass. *Enzyme Microb Technol.*, 314, 56- 63.

Ouari, W.(2017), Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée, mémoire master, UNIVERSITÉ DE TLEMCEM, pp,16,17

Ouelaa, S, (2018).Etude de biosorption de Rouge Congo en milieu aqueux sur un déchet organique naturel : coquilles de cacahuètes, mémoire master académique, UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA , pp 11-12.

Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T.,(2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments*, PP, 179-196.

Perrin, R., Scharff, J.P., (1999). Chimie Industrielle, Ed. Dunod, Paris, pp. 661- 678.

Pilliere, F., Galey, J.F.,Maison, A,(2001). Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologies allergiques liées à leur utilisation. *Doc Med Trav.*, 85, 33-47.

Platzek, T., Stahlmann, R., Riecke, K., Lang, C., Hocker, H., (2001). Textile colorants regulation and experimental studies. A contribution dealing with exposure, metabolism and allergies. *Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz*, Springer-Verlag, 44, 695-704.

Puri,R. (1980). Activated Carbon Adsorption of Organics from the aqueous phase, *Arbor. Sci. Publ.*, Ann. Arbor, pp, 353.

Ramesh, A. Lee, J. Wong, W. (2005). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *J. Coll. Interf. Sci.*, PP 588-592.

Robinson, T, Chandran, B, Nigam, P,(2003). Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environment International*, pp,28, 29-33..

Severn, D.J, Ballard, G, (1990). Risk/benefit and regulation. In pesticide in the soil environment. *Soil Sci. Soc. Am. Book series*, n°2, Madison, WI, USA.

Shore, J,(1996). Advances in direct dyes. *Indian J. Fib. Text. Res.*pp,pp, 21, 1-29.

Tchobanoglous, G. . Burton, H. Stensel,D,(2003). Wastewater engineering treatment and reuse, 4th Ed. McGraw-Hill: Boston, .

Ubago-Perez, R. Carrasco-Marin,F, Fairen-Jimenez,D, Moreno-Castila,C,(2006).Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, *Mic. Meso. Mat.*, pp 64-70.

W. J. Weber, B. M. Van Vliet,(1980). «fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment», *Ann. Arbor. Science*, Michigan.

Wahl, H, (1957). Précis des matières colorantes synthétiques, Tome 2. Presse universitaires de France, Paris, pp. 51-55.

Zollinger, H.(2003). Color Chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments. VCH Publishers, New York, pp. 2-100.