

Faculté des Sciences

Et

La Technologie

Département des Sciences de la matière

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du Diplôme de Magister

Spécialité: Chimie physique et analytique

Option: traitement des eaux et Environnement

Thème

APPLICATION DES TIGES DE DATTES DANS L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES

Présentée par : M^{elle} NAIT MERZOUG Nesrine

Devant le jury composé de :

Directeur de mémoire : Mr .Sabir HAZOURLI Pr. Université Badji mokhtar Annaba.

Président : Mr.R.DELIMI Pr. Université Badji mokhtar Annaba.

Examineur: Mme Y.BENREDJEM M.C. Université Md-Cherif Messaidia S/A

Examineur: Mme A.BENDJEDOU M.C. Université Md-Cherif Messaidia S/A

Membre invité : Mr.A.GHEID Pr. Université Md-Cherif Messaidia S/A

Année universitaire : 2013-2014

Remerciement

Je commence par remercier DIEU d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur HAZOURLI Sabir, Professeur à l'université BADJI MOKHTAR ANNABA qui a accepté de m'encadrer, en me soutenant tout le long de l'élaboration du mémoire. Je le remercie également pour son soutien moral, sa grande disponibilité, il a été présent dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements ou le doute s'installe. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Monsieur DELIMI Rachid, Professeur à l'université de BADJI MOKHTAR ANNABA, m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici mes sentiments de respect.

Mes vifs remerciements vont à Mme BENREDJEM Yamina et Mme BENDJEDOU Amel de l'université Mohamed Chérif Messaadia SOUK AHRAS, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je ne saurais également oublier de remercier Monsieur GHEID Abdelhak, Directeur de recherche pour notre promotion de magister.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à toute l'équipe du Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels ANNABA, pour leur bonne humeur et l'esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à mon égard durant ce travail.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire de chimie de l'université Mohamed Chérif Messaadia SOUK AHRAS et tous mes collègues qui m'ont aidé professionnellement et moralement je les remercie de tout mon cœur.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents, mes sœurs aussi et mon frère, ma profonde reconnaissance pour leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragements, Je ne saurai passer sous silence l'apport inestimable des autres membres de ma famille.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Résumé

L'objectif de cette étude est la valorisation d'un résidu naturel et son application dans l'élimination par adsorption de deux colorants le Rouge Congo (RC) et le Bleu de Méthylène (BM) contenus dans l'eau. Ce déchet naturel expérimenté est les tiges de dattes qui rentrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bons marché, qui peuvent concurrencer les matériaux classiques : charbon, silicagel, alumine etc. La caractérisation de ce matériau a bien montré la possibilité de sa valorisation. Malgré son emploi brut sans prétraitement préalable et une faible surface spécifique proche de $1\text{m}^2/\text{g}$, mais riche en sites actifs, les essais d'adsorption, ont montré que dans des conditions appropriées le taux de réduction est supérieur à 95% pour chacun de ces deux colorants pris à des concentrations initiales entre 10 et 150ppm. La dose en tiges de dattes étant de 10g/L, la température de 20°C, et le temps de contact de 1h. L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est endothermique. La seule divergence de comportement entre le RC et le BM est observée pour l'effet pH où le RC a le maximum d'adsorption à $\text{pH} \leq 2$ alors que le BM a une capacité d'adsorption ultime au-delà d'un pH 3. La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich pour chacun des colorants étudiés.

Mots clés : Adsorption, Tiges de dattes, Rouge Congo, Bleu de méthylène.

Abstract

The objective of this study is the valorization of a natural residue and its application in elimination by adsorption of two dyes the Congo Red (RC) and the Methylene blue (BM) contained in water. Tested natural, this residue is the date stems which belongs to the product range lingo-cellulosic; abundant and good market, which can compete with classical materials: coal, silicagel, alumina etc. The characterization of this material has shown the possibility of its valorization. In spite of his employment without preliminary pretreatment and a weak specific surface near to $1\text{m}^2/\text{g}$, but rich in active sites, the tests of adsorption, showed that under a specific conditions the reduction ratio is higher than 95% for each one of these two dyes taken with initial concentrations between 10 and 150 ppm. The amount in stems of dates being of 10 g/L, the temperature of 20°C , and the time of contact 1h. The study of the influence of temperature has shown that the adsorption is endothermic. The only divergence of behavior between the RC and the BM is observed for the effect of pH, where the RC has the maximum of adsorption with $\text{pH} \leq 2$, whereas the BM has a capacity of ultimate adsorption beyond of $\text{pH}=3$. The modeling of the isotherms of adsorption obtained match with the models of Langmuir and Freundlich for each studied dye.

Keywords: adsorption, stems of dates, Congo Red, Methylene blue.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير البقايا الطبيعية وتطبيقها في إزالة الأصباغ ; الكونغو الأحمر و أزرق الميثيلين بواسطة الإدمصاص. هذه النفايات الطبيعية تنبع من سيقان التمر التي تنتمي إلى مجموعة المنتجات اللجنوسليلوزية الوفيرة و الاقتصادية التي يمكن أن تنافس المواد التقليدية: الكربون، والسليكا، والألومينا، الخ. على الرغم من استعمال المادة الخامة (بدون تطهير مسبق حراري أو كيميائي) ، وانخفاض المساحة المحددة لكنه غني بالمواقع الفعالة، وقد أظهرت اختبارات الإدمصاص في ظل ظروف مخبرية محددة نسبة إزالة 95% لكل من هذه الأصباغ (الكونغو الأحمر و أزرق الميثيلين) بتركيزات أولية تتراوح بين 10 و 150ppm، زمن الاحتكاك 60 دقيقة و درجة حرارة 25°C، جرعة سيقان التمر 10g/L. أظهرت دراسة تأثير درجة الحرارة على أن الإدمصاص هو ماص للحرارة، ولوحظ الفرق الوحيد بين سلوك الأصباغ، الكونغو الأحمر و أزرق الميثيلين في كمن الهيدروجين pH حيث ان الوسط الحمضي pH =2 يؤدي إلى أعلى نسبة إزالة بالنسبة للكونغو الأحمر أما بالنسبة لازرق الميثيلين نسبة الإزالة كانت جيدة في درجة حموضة < 3. تجارب الإدمصاص مطابقة لنماذج Freundlich و Langmuir للأصباغ المستعملة.

الكلمات المفتاحية : الإدمصاص ، الكونغو الأحمر، سيقان التمر، أزرق الميثيلين

Liste des figures

Chapitre I : GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

Figure I-1 : Exemple de colorant Azoïque

Figure I-2 : Exemple de colorant anthraquinonique

Figure I-3 : Exemple de colorant triphénylméthane

Figure I-4 : Exemple de colorant indigoïdes

Figure I-5 : Exemple de colorant xanthènes

Figure I-6 : Exemple de colorant phtalocyanines

Figure I-7 : Exemple de colorant nitré

Figure I-8: Colorant C.I. Acid red 27

Figure I-9: Colorant CI Basic green 4

Figure I-10: Colorant Azoïque insoluble

Figure I-11: Colorant de cuve

Figure I-12: Colorant direct

Figure I-13: Colorant C.I.mordant bleue 9

Chapitre II : MÉTHODES DE TRAITEMENT DES COLORANTS

Figure II-14 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

Chapitre III : ADSORBANTS ET ADSORPTION

Figure III-15 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Figure III-16 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

Figure III-17 : Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir

Figure III-18 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich

Chapitre V : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Figure V-19 : Dispositif expérimental des essais d'adsorption

Chapitre VI : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Figure VI-20 : Courbe de la distribution granulométrique des tiges de dattes

Figure VI-21 : Courbe d'étalonnage du RC à 500 nm

Figure VI-22 : Courbe d'étalonnage du BM à 665 nm

Figure VI-23 : Essais de stabilité dans le temps de la concentration du (a) RC et (b) BM prise initialement à 10ppm

Figure VI-24 : Influence de la masse sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b)

Figure VI-25 : Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur les tiges de dattes

Figure VI-26 : Influence du pH sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur les tiges de dattes

Figure VI-27 : Influence du pH sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur les tiges de dattes

Figure VI-28 : Isotherme d'adsorption à saturation du RC (a) et BM (b)

Figure VI-29 : Modélisation selon Langmuir (a) et Freundlich (b) du RC

Figure VI-30 : Modélisation selon Langmuir (a) et Freundlich (b) du BM

Liste des tableaux

Chapitre I : GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

Tableau I-1 : Classification standard des colorants.

Tableau I-2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Tableau I-3 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.

Chapitre II : MÉTHODES DE TRAITEMENT DES COLORANTS

Tableau II-4 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.

Tableau II-5 : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants.

Chapitre IV : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ADSORPTION DU BM et RC

Tableau IV-6 : Bibliographie sur l'adsorption du RC et BM sur des biomatériaux

Chapitre V : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Tableau V-7 : Principales caractéristique physico-chimique du BM.

Tableau V-8 : Principales caractéristiques physico-chimiques du RC.

Chapitre VI : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tableau VI-9 : Caractérisation des tiges de dattes

Tableau VI-10 : Valeurs de λ_{\max} des adsorbats

Tableau VI-11 : Constantes d'adsorption et validation des modèles étudiés pour le RC et le BM

Abréviations

Liste des Abréviations

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes :

TG : Tiges de Dattes

RC : Rouge Congo

BM : Bleu de Méthylène

Q fixée (mg/g) : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

C_i : Concentration initial des colorants

C_e : Quantité de soluté dans la solution à l'équilibre

IR : Infrarouge

MEB : Microscope Electronique à Balayage

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
PARTIE THÉORIQUE	
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS	
I-1-Origin des colorants	3
I-2-Classification et groupements chromophoriques des colorants	3
I-2-1-Classification selon la nature chimique	5
I-2-1-1-Les colorants azoïques	5
I-2-1-2-Les colorants anthraquinoniques	6
I-2-1-3-Les colorants triphénylméthanes	6
I-2-1-4-Les colorants indigoïdes	7
I-2-1-5-Les colorants xanthènes	7
I-2-1-6-Les phtalocyanines	8
I-2-1-7-Les colorants nitrés et nitrosés	8
I-2-2- Classification tinctoriale	8
I-2-2-1-Les colorants acides ou anioniques	9
I-2-2-2- Les colorants basiques ou cationiques	9
I-2-2-3- Les colorants développés ou azoïques insolubles	10
I-2-2-4-Les colorants de cuve	10
I-2-2-5-Les colorants directs	11
I-2-2-6-Les colorants à mordants	11
I-3-Application des Colorants	12
I-4-Toxicité et impact environnemental	12
I-4-1- Toxicité sur la santé humaine	12
I-4-2-Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels	13
I-4-3-Impacts environnementaux	14
I-5-Normes et réglementation	15
CHAPITRE II : MÉTHODES DE TRAITEMENTS DES COLORANTS	
II-1- Introduction	16
II-2- Traitement biologique	16
II-2-1- Traitement aérobie	16

II-2-2- Traitement anaérobie	17
II-3-Traitements physico-chimiques	17
II-3-1-Coagulation/floculation	17
II-3-2-Adsorption sur charbon actif	18
II-3-3-Filtration sur membrane	18
II-3-4-Procédés d'oxydation avancés	19
II-4- Aspect comparatif entre les procédés physico-chimiques étudiés	21
CHAPITRE III : ADSORBANTS ET ADSORPTION	
III-1- Matériaux adsorbants	23
III-1-1- Déchets de fruits et agricoles	23
III-1-2- Déchets industriels	24
III-1-3- Déchets d'algues et de fruits de mer	25
III-2- Adsorption et phénomènes d'adsorption	25
III-2-1- Définition	25
III-2-2- Adsorption chimique ou physique	26
III-2-2-1- l'Adsorption chimique (ou chimisorption)	26
III-2-2-2- l'Adsorption physique (ou physisorption)	26
III-2-3- Description du phénomène d'adsorption	26
III-2-4- Capacité d'adsorption	28
III-2-5- Isothermes d'adsorption	30
III-2-5-1-Classification des isothermes d'adsorption	30
III-2-6- Modèles d'adsorption	32
III-2-6- 1- Modèle de Langmuir	32
III-2-6- 2- Modele de Freundlich	33
III-2-7- Les paramètres influençant l'adsorption	35
CHAPITRE IV : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ADSORPTION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE ET ROUGE CONGO	
PARTIE EXPÉRIMENTALE	
CHAPITRE V : MATÉRIELS ET MÉTHODES	
V-1-Introduction	41
V-2-Échantillonnage et présentation du matériau étudié : Tiges de dattes	41
V-3- Méthodologie utilisées dans la préparation et la caractérisation des Tiges De dattes	41
V-4- Méthodologie d'analyse des colorants étudiés : RC et BM	42

V-4-1- Présentation des colorants	42
V-4-2- Préparation des solutions	43
V-4-3- Analyses du BM et RC par spectrophotométrie dans le visible	43
V-5-Essais d'adsorption du BM et RC sur les Tiges de dattes	44
CHAPITRE VI : RÉSULTATS ET DISCUSSION	
VI-1- Caractérisation des tiges de dattes	46
VI-2- Résultats d'analyse des colorants étudiés et leurs stabilités	48
VI-3-Résultats des essais d'adsorption	50
VI-3-1-Effet de la masse d'adsorbant	50
VI-3-2-Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant	51
VI-3-3-Effet du pH sur l'adsorption du BM et RC	52
VI-3-4-Effet de la température sur l'adsorption du BM et RC	54
VI-4- Modélisation de l'adsorption	55
CONCLUSION	58
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	60
ANNEXE	

Introduction

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne 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 (**Benaissa, 2012**). Pour leur majorité, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux. Par exemple la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite (**Han et al, 2008**). Aussi **Bliefert, 2004** a rappelé qu'en 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. Actuellement la préoccupation première, est celle des rejets aqueux de colorants textiles qui sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (**Chowdhury et al, 2009**).

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 physico-chimiques (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) (**Pokhel et Viraraghavan, 2004 ; Robinson et al, 2001**). Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général. Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif. Certes les coûts de traitement par ce support sont intéressants; néanmoins plusieurs inconvénients limitent son emploi fréquent. En effet, la saturation et la régénération du charbon, son adsorption sélective (**Mohan et al, 2006**) pose problème aux industriels qui sont en recherche permanente

d'adsorbants bon marché. Beaucoup de matériaux ont été essayés pour l'élimination de colorants; ils comprennent les algues (**Rathinam et al, 2011**), déchets industriels : boue rouge (**Bhatnagar et al, 2011**), les sous-produits agricoles (**Djilani et al, 2012**), des déchets de fruits de mer : la chitine (**Liu et al, 2010**) etc. L'objectif de la présente étude est de valoriser des matériaux locaux en l'occurrence les tiges de dattes dans l'élimination de deux colorants : le Rouge Congo (RC) et le Bleu de Méthylène (BM). Dans la partie théorique du manuscrit, nous passons en revue trois parties dans lesquelles, il sera détaillé l'origine, classification, toxicité etc. des colorants. Une deuxième partie sur les techniques de traitement des colorants. La troisième partie sur les adsorbants ainsi que les biomatériaux seront examinés avec plus de détails sur le procédé d'adsorption adopté. Pour la partie expérimentale, une caractérisation nécessaire de ce matériau sera réalisée touchant essentiellement aux paramètres de texture. La seconde étape sera consacrée à la mise en place de la méthodologie d'adsorption des colorants choisis sur les tiges de dattes, suivie des essais d'adsorption. Plusieurs influences seront examinées pour optimiser le procédé testé. En fin une modélisation de l'adsorption sera réalisée pour illustrer les résultats obtenus. .

Partie Théorique

Chapitre I :

Généralités sur les

colorants

I-1-Origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (Welham, 2000).

I-2-Classification et groupements chromophoriques des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau I-1).

Tableau I-1 : Classification standard des colorants (Yao-Tung et al, 2008).

<p>Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants acides - Colorants directs - Colorants à mordants 	<p>Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants de cuves - Colorants au soufre - Colorants azoïque
<p>Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants basiques 	<p>Classe spéciale des colorants</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants dispersés - Colorants solubles - Pigments - Colorants naturels

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique. Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Ces deux termes sont traduits en anglais par *pigment* et *dyes*, respectivement. Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique où il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour fixer un substrat, doit être mélangé à certains additifs (**Vipasiri et al, 2009**). Le processus de coloration (*dyeingprocess*) est généralement réalisé en phase liquide (le colorant étant partiellement, voire totalement soluble dans le solvant) et, contrairement au pigment, le colorant doit posséder une affinité spécifique avec son substrat. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense, le tableau I-2 représente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. Un auxochrome est dans une molécule, un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore. Ces groupes auxochromes augmentent la délocalisation électronique, modifiant ainsi les énergies d'adsorption donc les coefficients d'extinction molaires et les fréquences d'adsorption, alors qu'un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de double et de simples liaisons. L'existence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons conjuguées dans une molécule organique ou l'association avec un ou plusieurs auxochromes, crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident et ainsi l'adsorber. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (**Oubagha, 2012**).

Tableau I-2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Yao-Tung et al, 2008).

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

I-2-1- Classification selon la nature chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (INRS, 2004).

I-2-1-1- Les colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les groupe fonctionnel Azo (-N=N-) Unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Robert et al 2000 ; Guillard, 2003). Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Guillard, 2003). Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation. La figure I-1 donne un exemple de colorant azoïque.

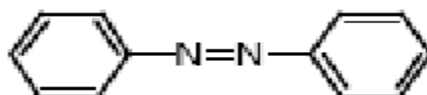


Figure I-1 : Exemple de colorant Azoïque

I-2-1-2-Les Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène (**Barka, 2008**). En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisant à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Ainsi, ces deux classes de colorants se complètent idéalement pour composer la palette de nuances. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbre est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-antraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine. La découverte des indigoïdes par leur constitution chimique, mais de qualité moins égale, car très résistants à la lumière et aux agents divers (**Mansouri, 2010**). La figure I-2 donne un exemple de colorant anthraquinonique.

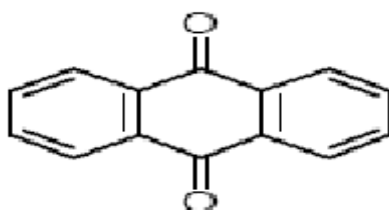


Figure I-2 : Exemple de colorant anthraquinonique

I-2-1-3- Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille (**Barka, 2008**). La figure I-3 donne un exemple de colorants triphénylméthanés.

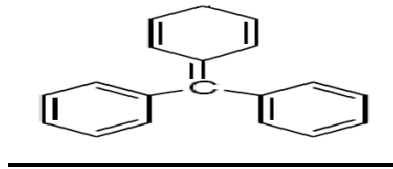


Figure I-3 : Exemple de colorant triphénylméthane

I-2-1-4-Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales (Amalric, 1996 ; Chen, 2004). Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Errais, 2011). La figure I-4 donne un exemple de colorant indigoïdes

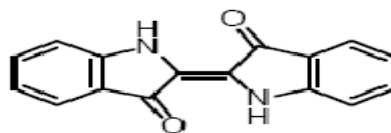


Figure I-4 : Exemple de colorant indigoïdes

I-2-1-5-Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (Weber, 1980). La figure I-5 donne un exemple de colorant xanthènes.

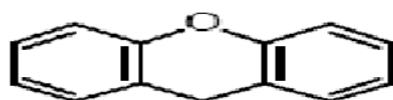


Figure I-5 : Exemple de colorant xanthènes

I-2-1-6-Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Barka, 2008). La figure I-6 donne un exemple de colorant phtalocyanine.

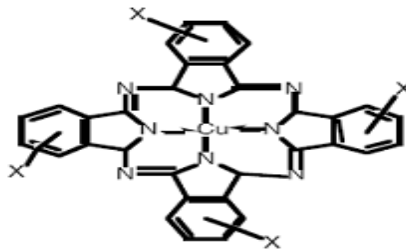


Figure I-6 : Exemple de colorant phtalocyanines

I-2-1-7-Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Barka, 2008). La figure I-7 donne un exemple de colorant nitré.

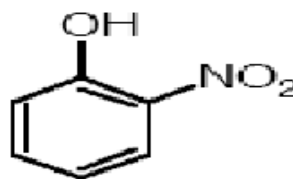


Figure I-7 : Exemple de colorant nitré

I-2-2- Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application (Reddy, 2006). Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique,

hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Barka, 2008).

I-2-2-1-Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide (Salleh et al, 2011). L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (Errais, 2011). La figure I-8 donne un exemple de colorant acide.

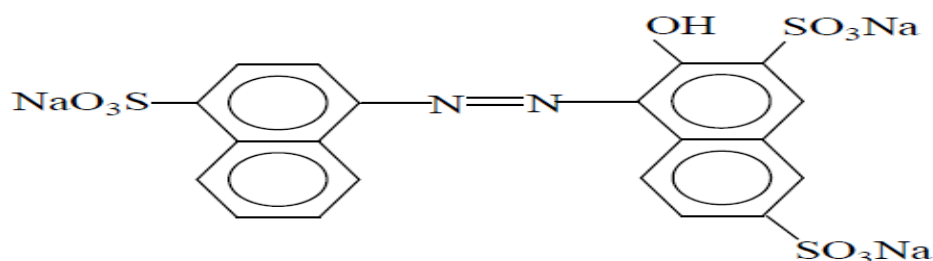


Figure I-8: Colorant C.I. Acid red 27

I-2-2-2- Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Shore, 1990). La figure I-9 donne un exemple de colorant basique. Un des colorants les plus important de cette classe est le : Bleu de Méthylène.

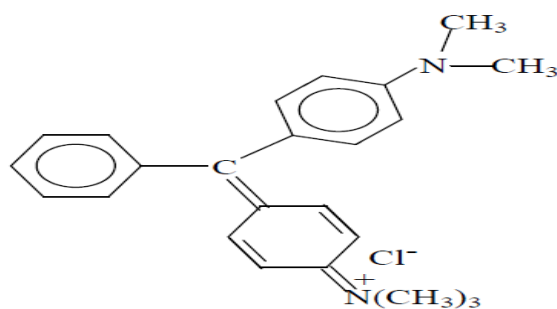


Figure I-9: Colorant CI Basic green 4

I-2-2-3- Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (**Errais, 2011**). La figure I-10 donne un exemple de colorant Azoïque insoluble.

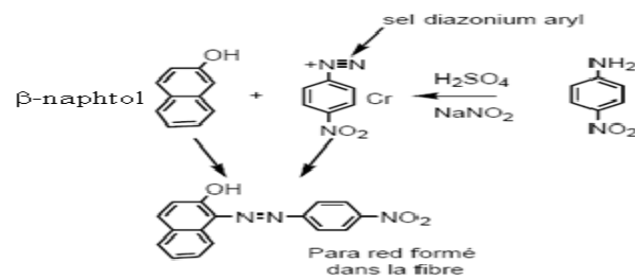


Figure I-10 : Colorant Azoïque insoluble

I-2-2-4- Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim (**Barka, 2008**). La figure I-11 donne un exemple de colorant Azoïque insoluble.

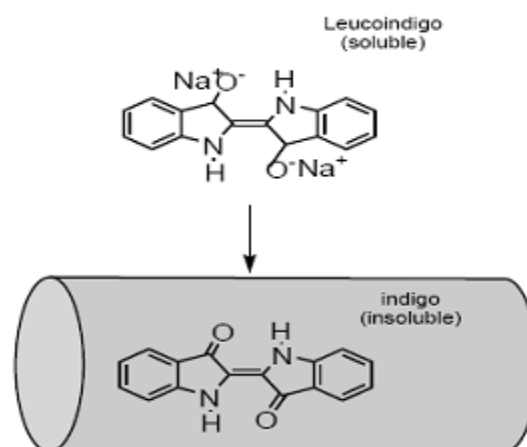


Figure I-11 : Colorant de cuve

I-2-2-5-Les colorants directs

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates (**Mansouri, 2010**). Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. La figure I-12 donne un exemple de colorant direct.

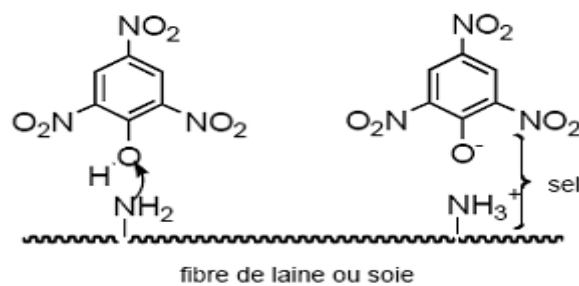


Figure I-12 : Colorant direct

I-2-2-6-Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La figure I-13 donne un exemple de colorant mordant (**Errais, 2011**).

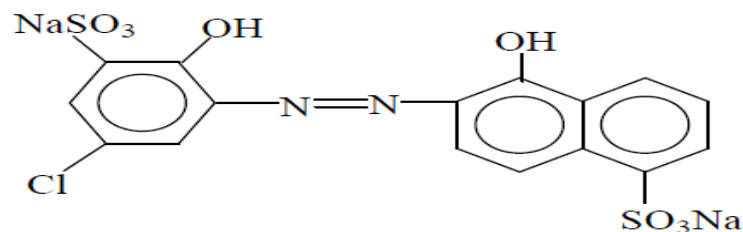


Figure I-13 : Colorant C.I.mordant bleu 9

I-3-Application des Colorants (Benaissa, 2012)

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

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

I-4-Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I-4-1- Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés (**Abouzaid, 2001**). En effet, des chercheurs (**Desoille, 1987**), ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane (**Abouzaid, 2001**). Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie (**Desoille, 1987**). En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands (**Bliefert, 2004**). D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite (**Han et al, 2008**). Les colorants azoïques

sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée (**Norseth, 1981**). L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer (**Desoille, 1987**). La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années (**Chatterjee et al, 2007**).

I-4-2-Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible (**Rais et al, 2010**). De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation (**Kebiche, 1996**). Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la cote Est des U.S.A (**Walsh, 1980**).
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement (**Baghriche, 2005**).
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement (**Meink, 1977**).

- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l (**Baghriche, 2005**)
- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement (**Milano, 1995**).

I-4-3-Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première (**Chowdhury et al, 2009**). A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées (**Bouafia, 2010**).

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I-5-Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I-3 précise les limites réglementaires de ces rejets (**Bouafia, 2010**). Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur. Ainsi, il existe des réglementations sur les colorants azoïques (directive 200/61), le pentachlorophénol (Directive 199/51), le nickel (Directive 1994/27), le cadmium (Directive 1991/338), le mercure (Directive 89/677), les phtalates (Décision 99/815). Le règlement 552/2009 du 22/06/2009 est venu intégrer l'ensemble de ces textes (repris initialement dans la directive européenne 76/769/CEE) à l'annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH). Cette annexe reprend donc l'ensemble des réglementations en termes de toxicité, parmi lesquelles on retrouve celles applicables au secteur textile-habillement. Ces textes font désormais partie intégrante du Dispositif « REACH » au titre des restrictions. Toutefois, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants allergènes et cancérigènes, exemple : le formaldéhyde,.....etc (**Siedlecka et al, 2007**).

Tableau I-3 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles (**Siedlecka et al, 2007**).

PARAMÈTRES	UNITÉ	VALEURS LIMITES	TOLÉRANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0.4	0.5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

Chapitre II: Méthodes de traitements des colorants

II-1- Introduction

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements existants et opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, membranaire, de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) (**Pokhel et al, 2004 ; Robinson et al, 2001**). Dans les paragraphes suivants, seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

II-2- Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène (**Zhenhu et al, 2010**).

II-2-1- 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 (**Cunningham et al, 1994**). 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 (**Lin 2002 ; Cunningham, 1994**). La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

II-2-2- 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. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature (**Cunningham 1994 ; Meng, 2002**). **Xu et al, 2000** ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

II-3-Traitements physico-chimiques

II-3-1-Coagulation/floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des coagulants/floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (**Enriquez, 2001 ; Arslan, 2000**). Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires (**Errais, 2011**).

II-3-2-Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Le charbon actif, est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants (**Lambert et al, 1997**). Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides (**Bouafia, 2010**). Il est prévu dans le prochain chapitre de présenter d'autres adsorbants dont l'application est moins onéreuse en l'occurrence les tiges de dattes utilisées dans cette étude entre autres. Une étude bibliographique sur ces biomatériaux ainsi que l'adsorption de colorants seront présentés.

II-3-3-Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semiperméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après **Taylor et Jacobs, 1996**, 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 selon **Calabro 1990**, 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" (**Van der brugger et al, 2003**). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation (**Bouafia, 2010**). Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés (**Lucas vaz, 1998**).

II-3-4-Procédés d'oxydation avancés

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour *Advanced Oxidation Process*). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$. En effet, le radical $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Le tableau II-4 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25°C) (**Hammami, 2008**).

Tableau II-4 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (**McKay, 1987**).

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\bullet\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70
MnO^{4-}	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - $10^{10} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ (**Buxton, 1988 et Haag, 1992**). Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des

contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la figure II-14.

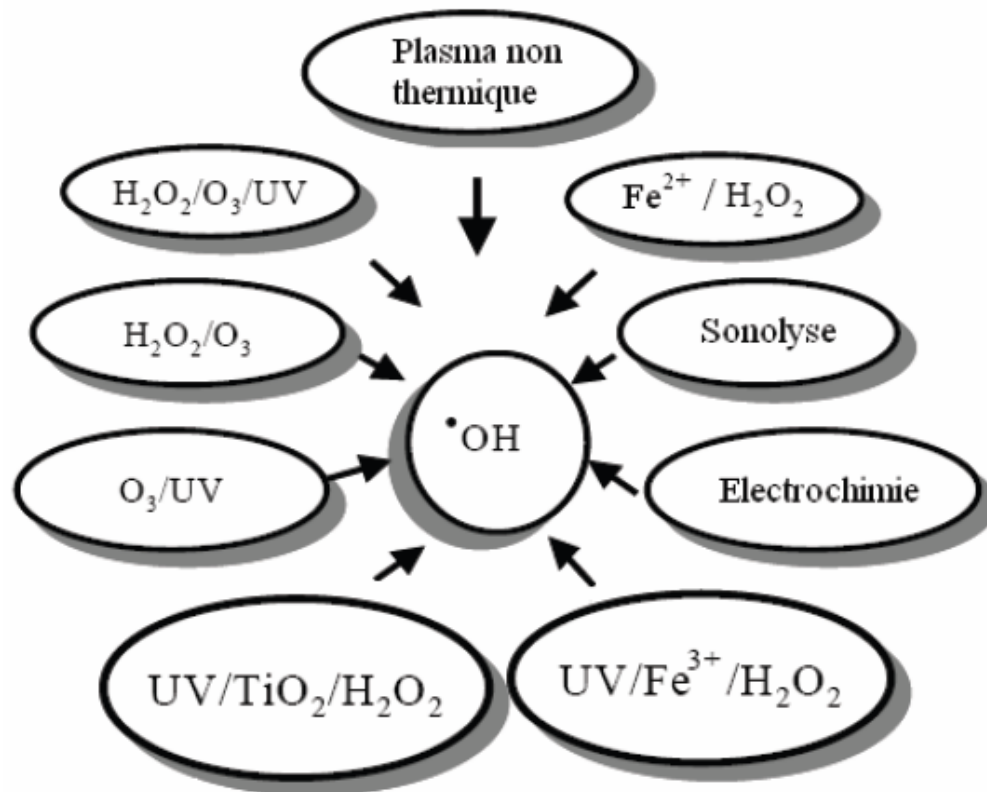


Figure II-14 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique etc. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\bullet\text{OH}$ par des composés organiques et/ou inorganiques (Staelin, 1982). Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques.

II-4- Aspect comparatif entre les procédés physico-chimiques étudiés

Le tableau II-5 présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants (Zawlotski et al, 2004). On peut constater que chaque technique peut être employée en décoloration moyennant des objectifs bien établis et des conditions opératoires de traitement bien déterminées. On peut remarquer aussi la mise en valeur et l'apport du procédé électro-Fenton aux POA pour l'élimination de la coloration.

Tableau II-5 : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants (Zawlotski et al, 2004).

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , polyélectrolyte.	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement Nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et coût de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
Oxydation chimique	Ozone	-Traitement de gros volumes -Diminution nette de la Chloration	- Investissement et coût de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus -Cout élevé

	Réactifs de Fenton	-Décoloration rapide et efficace -Opération simple	-Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous produits de chloration (cancérigènes)
	Chloration	-oxydant puissant	
Procédés biologiques	Aérobie	-Approprié pour les colorants Insolubles	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques importants
	Anaérobie	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

Chapitre III: Adsorbants et adsorption

III-1- Matériaux adsorbants

Depuis bien longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants, de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industriel possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération est coûteuse. Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de matériaux nouveaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature. Dans les paragraphes suivants, il sera mis en relief certains de ces adsorbants naturels. Par ailleurs, la caractérisation d'un matériau est une étape nécessaire pour justifier son application dans le traitement des eaux ; elle permet d'expliquer les résultats obtenus et d'en déduire les raisons de l'efficacité de ce matériau voire du traitement d'adsorption employé. La caractérisation passe par l'identification d'un certain nombre de paramètres comme par exemple : la granulométrie qui donne l'uniformité et la perméabilité de l'adsorbant, la porosité, la surface spécifique, la composition chimique etc.

III-1-1- Déchets de fruits et agricoles

Beaucoup de travaux sont déjà effectués avec comme adsorbants : les noyaux d'olives, des coquilles d'amande, d'abricot et de pêche etc. pour l'élimination de l'eau de colorants et bien d'autres composés organiques et inorganiques toxiques. Par exemple, **Nasser et al 1996**, ont étudiés les fruits de palme pour l'élimination de colorant basique (BR18). La coquille de noix de coco a été employée aussi avec succès pour l'élimination de colorants textiles à savoir le : Remazol bleu R160 (BR 160), Ruby S2G (R S2G) et le Remazol rouge 5R (RR5) (**Vieira et al, 2011**). Récemment **Cardoso et al, 2011**, ont étudié l'élimination d'un colorant textile (remazol noir B) de l'eau par *Araucaria angustifolia*, une coquille de fruit de pin d'origine brésilienne. Quant à **Benaissa, 2012**, il a travaillé sur l'adsorption de colorants sur la peau de grenade et d'orange. Les cosses ou les coques de riz sont des déchets agricoles très abondants, utilisés pour la production d'adsorbants économique. **Nawar et Doma, 1989**, ont travaillé sur les capacités d'adsorption de quelques colorants textiles sur des coques de riz. La feuille de lotus a été utilisée pour l'élimination du bleu de méthylène (**Xiuli et al, 2011**). **Sun et Xu, 1997**, ont examiné l'efficacité du tournesol et ses tiges comme adsorbants pour deux colorants basiques (Bleu de méthylène et rouge direct) et deux colorants directs (Rouge Congo et bleu direct 71). **Orhan et Buyukgungor 1993**, ont étudié les capacités d'adsorption

de coquille d'écrou et de noix, déchets de thé et café et ont effectué une comparaison avec le charbon actif, ils ont montré que les capacités d'adsorption des produits contenant du tannin étaient légèrement inférieures à celles du charbon actif. **McKay et al, 1999**, ont étudié l'adsorption de colorants cationique (bleu de safranine et bleu de méthylène) avec du coton, cheveux et charbon de riz. En fin, **Zhou et al, 2010**, ont étudié l'élimination de colorant (rouge neutre) de l'eau en utilisant la coque de graine de coton qui est un déchet agricole très répandu en chine. Quelques autres sous-produits agricoles riches en tannin ont été examinés comme adsorbants à faible coût (**Djilani et al, 2012**).

III-1-2- Déchets industriels

Il existe une multitude d'utilisation des déchets industriels et à chaque type d'industrie et de production on retrouve une infinité d'application possible. Par exemple, les pneus représentent un grand intérêt vu le risque élevé d'incendies, et leurs combustion incontrôlée qui peut mener à un très grand volume d'huiles, d'hydrocarbures polycycliques (PAH) et phénol dans l'atmosphère (**ENDS, 1990**). **Lucchesi et Maschio, 1983**, ont utilisé le caoutchouc dépouillé de pneus pour la fabrication de charbon. Récemment plusieurs travaux (**Gupta et al, 2011 ; Li et al, 2010 ; Troca-Torrado et al, 2011**) ont été menés sur l'adsorption de divers colorants et phénols sur du charbon dérivé des caoutchoucs de pneu. Dans l'industrie avicole, **Banat et Al-Asheh, 2000** ont exploré l'utilisation de plumes de poulet en tant que biosorbant pour l'élimination du phénol de l'eau. Les boues de traitement peuvent être réutilisées à des fins de nouveaux traitements ; par exemple la boue produite lors de la combustion de carburant liquide dans les usines d'engrais a été convertie en charbon peu coûteux par **Srivastava et al, 1989**. De même que la boue rouge qui est un déchet formé pendant la production d'alumine, elle peut avoir sa propre utilité malgré sa toxicité spécifique. Une usine de fabrication produit de grande quantité de boue rouge 1-2 tonnes par tonne d'alumine (**Akay et al, 1998**). **Lopez et al, 1998**, ont évalué la faisabilité de l'utilisation de la boue rouge pour le traitement des eaux résiduaires. Récemment **Bhatnagar et al, 2011** ont étudié l'efficacité de l'élimination de polluants sur la boue rouge, ils concluent que c'est un bon adsorbant pour différents types de colorants. Pour les industries du sucre, elles produisent une grande charge de polluante en terme de matières en suspension, matière organique, boue, cendre volante de résidu de canne à sucre. Ces cendres volantes de bagasse ont été employées comme adsorbant pour l'élimination de divers polluants de l'eau. Les cendres volantes sont un résidu inorganique avec une composition chimique comme suit : 40-

50% (w/w) slice SiO₂, 20-35 % (w/w) alumine Al₂O₃, 5-12 % (w/w) oxyde de fer FeO₃ et ils contiennent également 12-30% (w/w) de carbone et résidu non brûlé (**Ferraiolo et al, 1990**). **McKay et al, 1997**, a étudié l'adsorption de deux colorants acides (Rouge acide 114 et bleu acide 25) sur la moelle de bagasse, qui est un déchet significatif de l'industrie de sucre de canne. **Srivastava et al, 1995** a travaillé sur l'adsorption de phénols. **Gupta et al, 2000** et **Gupta et Ali, 2001** ont réussi à éliminer avec succès sur ces cendres volantes de bagasse, des colorants basiques Rhodamine B et Bleu de méthylène des eaux usées.

III-1-3- Déchets d'algues et de fruits de mer

Certaines algues comme les algues brunes présente des propriétés d'échange ionique significatif et cela est lié à leur contenu en polysaccharide. **Gupta et al, 2001** ont employé des bactéries *Aeromonas formicans* pour l'élimination de la DCO des eaux usées de l'usine de fabrication de pâte à papier. **Rathinam et al, 2011** ont étudié la biomasse d'algue comme précurseur d'activation du charbon. Des algues vertes ont été aussi employées dans l'élimination de Bleu de méthylène (**Lim et al, 2010**). Un autre matériau (déchet) examiné pour sa nature adsorbante est la chitine, qui semble être plus économique en tant qu'adsorbant à cause de son abondance dans la nature. La chitine est retrouvée dans les exosquelettes des crabes et d'autres arthropodes et aussi dans la paroi cellulaire de quelques champignons (**Berkeley, 1979 ; Roorer et al, 1993**). **Liu et al, 2010** ont utilisé ce déchet comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène.

III-2- Adsorption et phénomènes d'adsorption

III-2-1- Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des molécules sur la surface d'un solide). Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe autant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension (**Benaissa, 2012**). Ce phénomène peut se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. La fixation provient de l'établissement (entre le solide et les molécules), de liaison de VANDER WAALS « liaison du type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40

KJ/mole ». D'après **Weber et Morris, 1963** «tout solide est un adsorbant potentiel », mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solide de porosités élevées.

III-2-2- Adsorption chimique ou physique

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

III-2-2-1- l'Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (**Oubagha, 2011**). Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées (**Barka, 2008**). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption (**Benaissa, 2012**).

III-2-2-2- l'Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée); elle résulte des forces de Van Der Waals (**Oubagha, 2011**). La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées (**Benaissa, 2012**).

III-2-3- Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III-15 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (**Oubagha, 2011**).

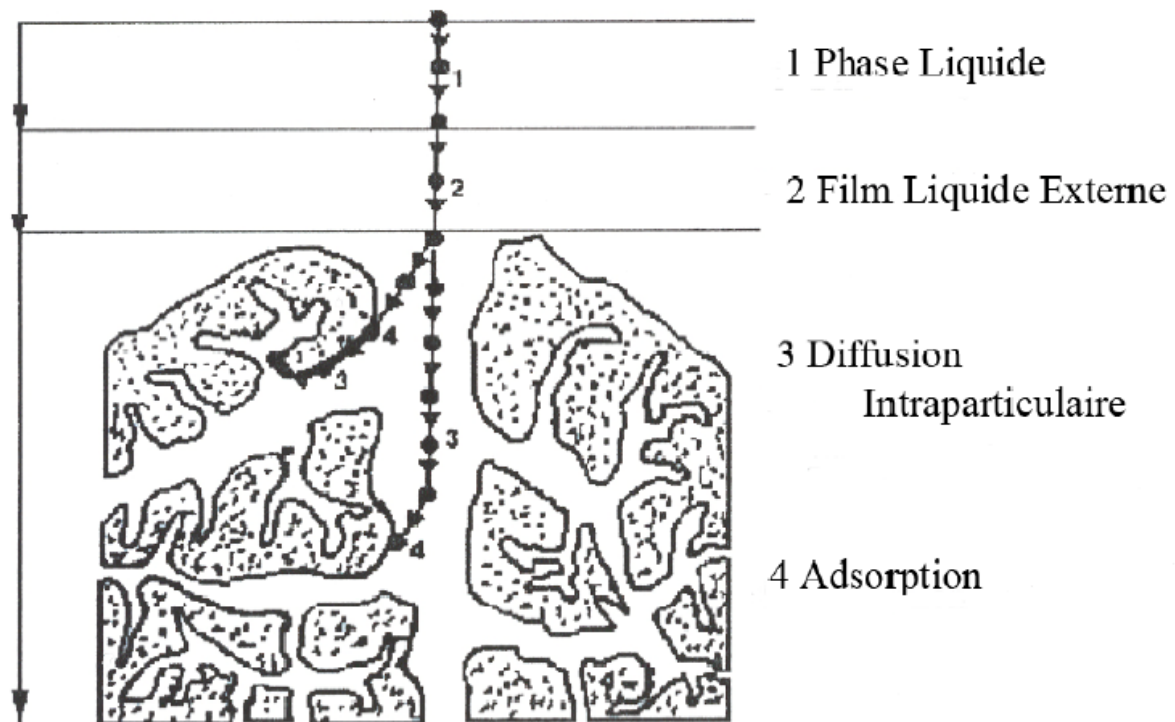


Figure III-15 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Robert et al, 2002).

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes (Barka, 2008) :

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

III-2-4- Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer :

➤ **La surface développée ou surface spécifique du matériau**

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques,...). Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue dans le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel. Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH. (**Reddad et al, 2002**).

➤ **La nature de liaison adsorbât-adsorbant**

C'est à dire de l'énergie libre d'interaction « G » entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les techniques colorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface. (**Neyens et al, 2003**).

➤ **Le temps de contact entre le solide et le soluté**

À l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution.

➤ **L'affinité du solide pour la substance en solution**

- La compétition entre soluté lorsque la substance étudiée est dans un mélange. Pour l'essentiel, les forces attractives de VANDER WAALS et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.

- Vitesse d'adsorption : alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage on augmente la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration des solutions par adsorbants solides. (Sreelatha et al, 2011).

➤ **La nature de l'adsorbant**

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quand à leur surface interne elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lente dans les petits capillaires. De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante pour le travail en phase liquide que pour celui en phase gazeuse. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée : le gel de silice par exemple est un adsorbant énergique de l'eau et les alcools, le charbon actif au contraire est un adsorbant médiocre de l'eau, et il est souvent classé comme hydrophobe. (Sreelatha et al, 2011).

➤ **La nature de solvant**

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale solide-liquide et avec une approximation suffisante par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus souvent car l'on ne possède que peu de données sur la tension interfaciale entre liquides et solides. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau. (Neyens et al, 2003).

➤ **La nature de l'adsorbât**

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire, grande est son adsorption sur une

surface polaire, à toutes choses égales. De même moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.

En résumé, la capacité d'adsorption augmente (**Eckerifelder, 1982**) lorsque :

- La concentration du soluté adsorbable augmente.
- La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- Le poids moléculaire du soluté augmente.
- Le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés.

III-2-5- Isothermes d'adsorption

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

III-2-5-1-Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III-16 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

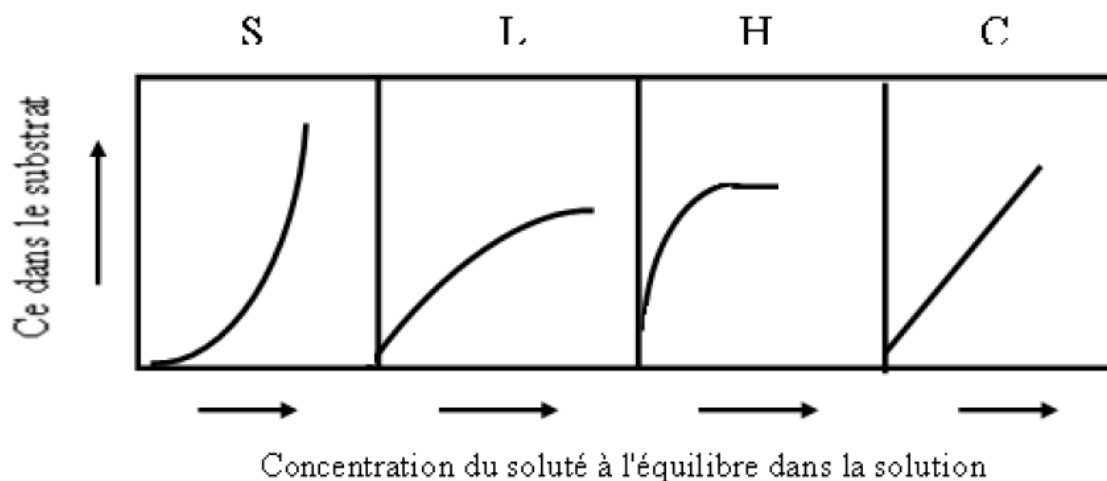


Figure III-16 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses (**Giles et al, 1974**) :

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

- **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (**Giles et al, 1974**).

- **Classe S**

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

- Classe H

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

- Classe C

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

III-2-6- Modèles d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit nous exposerons quelques modèles utilisés en mode statique. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par tous les modèles ; nous exposerons dans ce qui suit que les modèles les plus utilisés.

III-2-6- 1- Modèle de Langmuir (Langmuir, 1916).

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Son équation ci-dessous est applicable à l'adsorption monomoléculaire :

$$Q_e = X/M = Q_0 \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (1)$$

b: constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption.

C_e : concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse ou liquide

La représentation graphique de cette équation donne :

$1/Q_e = f(1/C_e)$ qui est une droite de pente $1/b \cdot Q_0$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_0$.

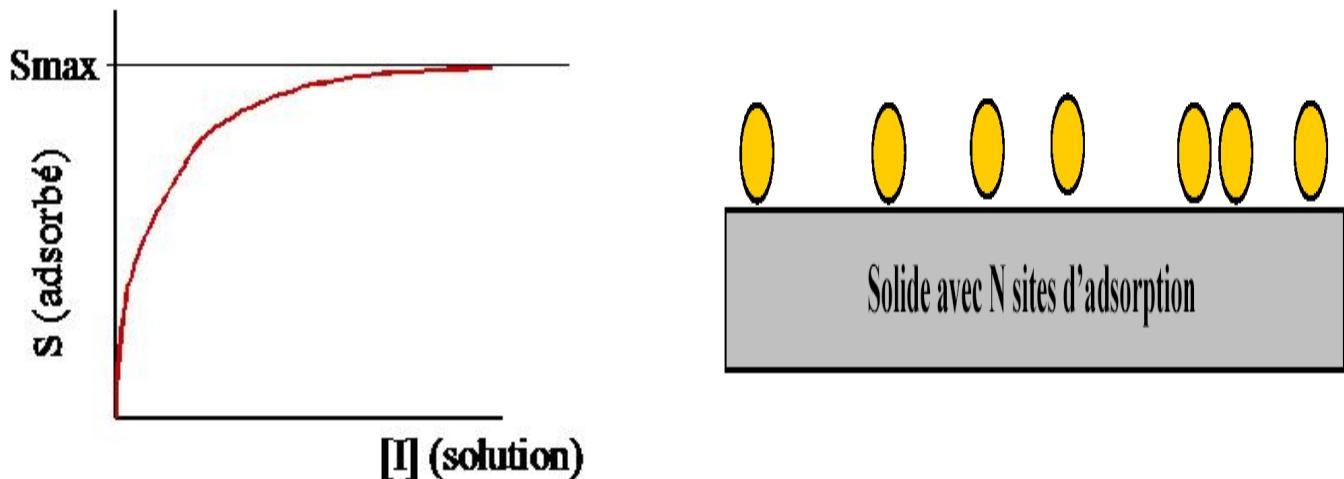


Figure III-17 : Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir

De cette courbe, la capacité maximale d'adsorption, peut se formuler comme suit :

$$S = \frac{S_{max} K[I]}{1 + K[I]} \quad (2)$$

Où S : Capacité d'adsorption (à l'équilibre) (mg/g) ou (mmole/g)

S_{max} : Capacité ultime d'adsorption formant la couche monomoléculaire

K : Constante d'équilibre d'adsorption

$[I]$: Concentration de l'espèce I à l'équilibre

III-2-6- 2- Modèle de Freundlich (Freundlich, 1906)

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$X/M = K \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

X : quantité d'impureté adsorbée (mg ou mmole)

M : masse de l'adsorbant (g)

X/M : quantité d'impureté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l ou mmole/l)

K, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant

La linéarisation de cette équation donne :

$$\text{Log } X/M = \log (K C_e^{1/n}) = \log K + 1/n \log C_e \quad (4)$$

C'est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$. Des valeurs élevées de K et $1/n$ traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en soluté. Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres K et $1/n$ spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux. L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches.

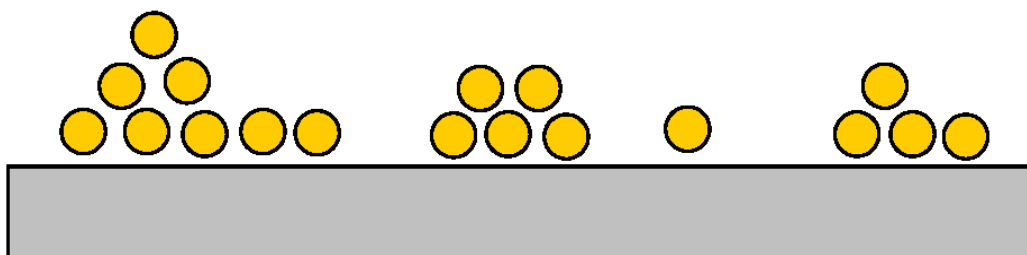


Figure III-18 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich

III-2-7- Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...). **(Abouzaid, 2001).**

**Chapitre IV: Revue
bibliographique sur
l'adsorption du BM et
RC**

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'application de ces matériaux dans le traitement des eaux, le tableau IV-6 résume les travaux récents effectués sur les l'adsorption de deux colorants étudiés : le Rouge Congo et le Bleu de Méthylène sur des biomatériaux utilisés à l'état brut ou traités physico-chimiquement.

Tableau IV-6 : Bibliographie sur l'adsorption du RC et BM sur des biomatériaux

Matériau / colorant	Résultats et points marquants	Référence
La sciure de bois d'eucalyptus (<i>Eucalyptus globulus</i>) / RC	Ce matériau a été traité à l'hydroxyde de sodium afin d'améliorer la capacité d'adsorption du RC. L'effet de différents paramètres : pH, temps de contact, masse du matériau, concentration initiale et température, a permis d'augmenter la capacité d'adsorption du RC du matériau traité par rapport au brut.	Venkat et al, 2013.
Cône de pin /RC	L'auteur a réalisé l'adsorption du RC sur un cône de pin (sous-produit agricole) à l'état brut et traité chimiquement à l'acide chlorhydrique HCL. Il a réussi à obtenir une capacité d'adsorption de 32.65 mg/g pour le brut et 40.19 mg/g pour le cône de pin traité. Il a montré que le pH est un paramètre très influent sur cette adsorption.	Dawood et Tushar, 2012
Branche de Jujuba (<i>maruritiana</i> de <i>Zizyphus</i>) / RC	Matériau a été employé pour l'adsorption du RC. L'effet de paramètres classiques de l'adsorption comme : temps de contact, concentration initiale du RC, température etc. a montré l'adsorption est maximale (55.56 mg/g) à pH=2.	Somasekhara et al, 2012

Pulpe de betterave/ BM	La pulpe de betterave est un adsorbent connu, toutefois son utilisation pour l'élimination de colorants n'a pas été rapportée dans la littérature. Les expériences de cette étude d'adsorption du BM sur ce matériau ont montrées que l'adsorption est maximale (714.29 mg/g) à pH=2.	Vesna et al, 2012.
Poussière de fibre de noix de coco (Cocos nucifera L) / BM	L'adsorption du BM sur un déchet agricole : la poussière de fibre de noix de coco a été étudiée en fonction de la quantité d'adsorbant, pH, concentration initiale et le temps de contact. Les résultats ont montré qu'avec un temps optimum de 20 min, et une masse de 0.20 g.de matériau, la capacité d'adsorption du BM est de 99.5%	Etim et al, 2012.
Sucre extrait de biomasse épuisée de riz/ BM	L'auteur a utilisé le déchet BSR brut. Dans les conditions de concentration initiale de colorant (25-50 mg/l), température (25-45 °C), masse d'adsorbant (0.25-0.5 g), la capacité d'adsorption était de 8.13 mg/g.	Rehman et al, 2012.
Résidu de cane a sucre/ RC	L'auteur a montré que la capacité d'adsorption du RC sur des résidus de cane à sucre, atteignait un maximum de 38.2 mg/g à pH optimum de 8.	Zhanying et al, 2011.
Tige de coton/ BM	L'étude de l'adsorption du BM sur les tiges de coton traitées chimiquement aux acides sulfurique et phosphorique, et thermiquement pour obtenir un charbon de coton, a montré que l'adsorption de ce colorant est plus importante pour le traitement chimique avec une amélioration pour l'acide sulfurique.	Deng et al, 2011.

Feuille de lotus / BM	L'adsorption du BM sur la feuille de lotus a montré que sous certaines conditions : temps de contact de 180 min, une masse de 1g et à pH acide, la capacité d'adsorption du BM était de : 221.7 mg/g.	Xiuli et al, 2011.
Déchets de Silkworm exuviae verre a soie / BM	Dans cette étude, les déchets des exuviae (verre a soie), déchet agricole très répandu en Chine a été utilisé comme adsorbant économique pour l'élimination de BM de l'eau. Plusieurs paramètres ont été étudiés, d'après les expériences un maximum d'adsorption a été observé à pH > 7.	Hao et al 2011.
Les rejets de thé / BM	L'adsorption du BM sur un adsorbant bon marché « les rejets de thé » a été étudiée dans des conditions opératoires bien définies : concentrations (50-500 mg/L), pH 3-12 et la température de 30-50 °C. Les résultats ont montré une meilleure adsorption (37 mg/g) à pH acide 3-4.	Nasuha et al, 2010.
Racine de Typha (cattail) / RC	Dans cette étude la racine de typha (cattail root) a été utilisée pour l'élimination du RC. La capacité maximum d'adsorption était de 38.79% à 20°C. L'augmentation de la température réduit ce taux d'adsorption.	Zhenhu et al, 2010.
Argile, bentonite, kaolin et zéolite / RC	Dans cette étude l'auteur a évalué la capacité d'adsorption des minerais d'argile, de bentonite, kaolin et zéolite à éliminer le RC de l'eau. Différents paramètres ont été optimisés, pH, concentration du RC, température. Le maximum d'adsorption a atteint 5.6 mg/g ⁻¹ pour le kaolin et 4.3 mg/g ⁻¹ pour la zéolite à des concentrations initiales de 150 ppm et 200 ppm respectivement, un	Vipasiri et al, 2009.

	<p>taux d'adsorption max de 19.9 mg/g^{-1} a été observé pour la bentonite avec une concentration initiale de 1000 ppm. La bentonite s'avère être un meilleur adsorbant avec un taux de réduction de 100% du RC pour une masse de 20g comparé à 50 g de kaolin et plus de 100g de zéolite.</p>	
Branches de papaya/ BM	<p>Dans cette étude, l'auteur a employé les branches de papaya comme déchet abondant pour l'élimination du BM. L'effet de différents paramètres a été étudié : pH (3-10), concentration initiale (50-360 mg/l), masse d'adsorbant (0.05-1g). Les résultats ont montré un taux de réduction du BM de 80% pour une masse d'adsorbant de 0.4 g. l'influence du pH a montré un taux d'adsorption meilleur à $\text{pH} > 4$. L'optimisation de la concentration initiale a montré un taux de réduction de 77.10 % pour une concentration de 50 mg/L, le temps optimum était de 120 min.</p>	Hameed, 2009.
Coquille de pomme de pin brésilienne / BM	<p>L'auteur a travaillé avec des coquilles de pomme de pin à l'état naturel et carbonisé pour l'adsorption de BM. L'adsorption était de (252 mg/g) pour les coquilles à l'état brut sous les conditions : pH 8.5, un temps de contact de 6 et 4 h à 25°C.</p>	Betina et al, 2009.
La peau de jacquier / BM	<p>La peau de jacquier est un déchet solide très abondant en Malaisie. Dans cette étude, Il a été utilisé dans l'adsorption du BM. Les résultats ont montré une meilleure adsorption (285.713 mg/g) à pH 4, un temps de contact optimal de 3h.</p>	Hammed, 2009.

Coquille de noisettes et sciure de bois/ BM	L'auteur a fait une comparaison de l'adsorption du BM sur les deux matériaux. Il a montré que la capacité d'adsorption était plus importante (76.9 mg g ⁻¹) pour les coquilles de noisettes qui pourrait être utilisé comme un adsorbant à faible coût pour l'élimination des colorants de l'eau.	Ferrero, 2008.
La peau des fruits jaunes de passion/BM	Dans cette étude l'auteur a étudié l'élimination du BM des systèmes aquatiques sur un déchet solide en poudre qui est la peau des fruits de passion jaunes. Sous certaines conditions expérimentales : pH 7-10, temps de contact de 50 h ; l'adsorption maximale était 0.0068 mmol/g à pH 9 à 25 °C après 50h d'agitation.	Flavio et al, 2007.
Poudre de feuille de goyave (Psidium guajava) / BM	La poudre de feuille de goyave a été utilisée pour l'adsorption de BM de l'eau. L'adsorption s'est avérée excellente ; le taux de réduction était de 88.7% à pH 8 et une masse de matériau de 2g.	Ponnusami et al, 2007.

Partie Expérimentale

Chapitre V :

Matériels et méthodes

V-1-Introduction

Dans cette partie, il sera exposé toutes les méthodologies analytiques avec le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies concernent le matériau étudié ou tiges de dattes, les colorants : le BM et le RC testés, ainsi que les essais d'adsorption de ces colorants sur les tiges de dattes. Pour le matériau, il sera désigné son échantillonnage, ainsi que sa préparation à l'analyse. Une caractérisation de texture sera suivie pour en déduire les propriétés adsorptives de ce matériau. Pour les colorants BM et RC, il sera décrit leurs propriétés physico-chimiques ainsi la méthodologie d'analyse de spectrométrie dans le visible choisie. En fin, il sera détaillé le protocole d'analyse suivi pour les essais d'adsorption des colorants sur les tiges de dattes.

V-2-Échantillonnage et présentation du matériau étudié : Tiges de dattes

Dans cette étude, les tiges de dattes qui sont des déchets d'origine agricole sous forme solide, ont été collectées dans la région d'El-Oued. L'Algérie dispose d'une richesse importante en matière de palmiers dattier : 18.6 millions de palmiers dattiers (**Abdouche, 2010**) qui lui permettent d'être classé cinquième au monde. L'entretien annuel des palmiers dattiers produit un gisement renouvelable estimé à 200 000 tonnes de déchet renouvelable constitué essentiellement de palmes sèches (**Harrat et al, 2012**).

V-3- Méthodologie utilisées dans la préparation et la caractérisation des Tiges de dattes

Avant leurs utilisations, les tiges de dattes ont été abondamment lavées à l'eau distillée, puis séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 h. Ils sont ensuite destinés à une caractérisation qui a nécessité l'emploi de plusieurs méthodes analytiques ; les plus remarquables sont : la Surface spécifique (SBET) qui est déterminée sur un appareil Micrometrics (ASAP 2010) par adsorption d'azote à 77K selon la méthode classique de Brunauer Emmet et Teller ou BET (**Brunauer et al, 1938**). Une composition chimique du matériau ainsi qu'une analyse de métaux lourds ont été réalisés en utilisant successivement les méthodes volumétriques par voie humide et la spectroscopie d'absorption atomique (anthélie junior secoman) où l'on a réalisé préalablement une minéralisation acide de 2g de tiges de dattes dans 30ml de HNO₃ à chaud et filtration. L'analyse granulométrique a été réalisée sur 200g de tiges broyées en pesant la masse de tamisât cumulée en fonction de la taille des grains. L'humidité des grains a été mesurée en pesant la différence de masse de 5g de matériau avant et après sa mise en étuve à 105°C pendant au moins 8h jusqu'à poids constant.

Pour le taux de cendre, il est obtenu par différence de masse de 1 g de tiges de dattes avant et après sa combustion complète à 1000°C dans un four (NABERTHERM). Le pH est mesuré avec un pH-mètre (HANNA) dans le filtrat de 5 g de tiges de dattes mis au contact avec 50ml d'eau bidistillée avec agitation de 16 heures. La conductivité est réalisée sur un conductimètre (EXTECH INSTRUMENT EC.500) sur le même filtrat que le pH.

V-4- Méthodologie d'analyse des colorants étudiés : Rouge Congo et Bleu de Méthylène

V-4-1- Présentation des colorants

Le choix des colorants étudiés RC et BM répond aux critères suivants : leurs solubilités élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible, dans un but de comparaison de leurs adsorption, les colorants ont été choisis différemment au point de vue structure. Le BM cationique et le RC diazoïque neutre. Le BM est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthes (**Bandara et al, 1999**). Le tableau V-7 représente les principales propriétés physico-chimiques du colorant. Par contre, le RC est un colorant appartenant à la famille des colorants directs. Le tableau V-8 représente les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant.

Tableau V-7 : Principales caractéristique physico-chimique du BM (**Bouchemal et al, 2011**).

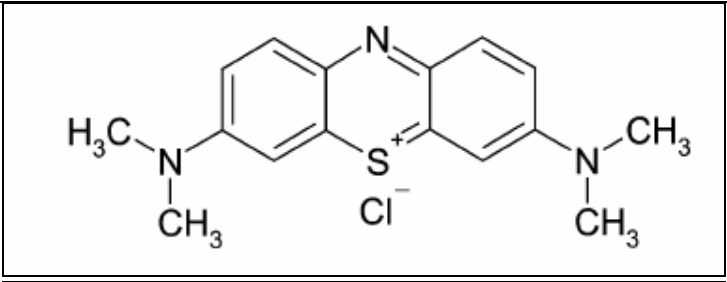
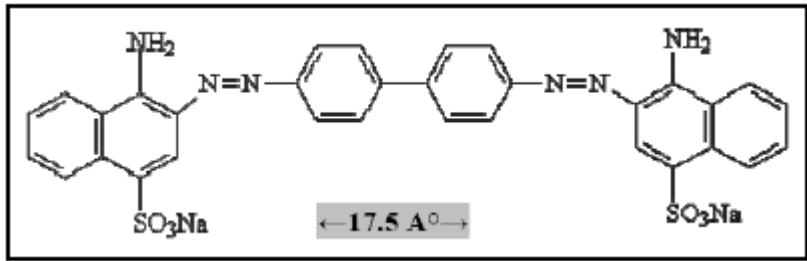
Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
Dimensions (Å°)	15 (diamètre)
λ_{\max}	665 nm
Structure	 <p>The chemical structure of Methylene Blue (BM) is shown within a box. It consists of a central phenazathionium ring system. This system is a six-membered ring containing a nitrogen atom at the top and a sulfur atom at the bottom, which is positively charged (S⁺). The sulfur atom is bonded to a chloride ion (Cl⁻) as a counterion. Two benzene rings are fused to the central ring system at the 3 and 7 positions. Each of these benzene rings has a dimethylamino group (-N(CH₃)₂) attached to it.</p>

Tableau V-8 : Principales caractéristiques physico-chimiques du RC (Venkat et al, 2013).

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonic acid
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
Dimensions (A°)	17.5×5.0×2.8
λ_{max}	500 nm
Structure	

V-4-2- Préparation des solutions

Les solutions mères de BM (BIOCHIM) à 500 ppm et de RC (BIOCHEM-CHEMOPHARMA) à 500 ppm ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées qui vont de 1 à 300 ppm pour les essais d'adsorption. Des courbes d'étalonnages des deux colorants ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption des colorants sur les tiges de dattes.

V-4-3- Analyses du BM et RC par spectrophotométrie dans le visible

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (JENWAY 7315). Les longueurs d'onde du maximum d'absorption du RC et BM sont de 500nm et 665 nm, respectivement.

V-5-Essais d'adsorption du BM et RC sur les Tiges de dattes

Pour les essais d'adsorption, les tiges de dattes ont été broyées puis tamisées à 1 mm de diamètre dans le but d'augmenter leur capacité d'adsorption. En effet, l'utilisation de matériaux en poudre est préconisée par beaucoup d'auteurs (**Mattson et Bmark, 1971**). D'une manière succincte, la mesure de la capacité d'adsorption a nécessité l'introduction d'une masse identique de tiges de dattes dans une série de béchers de capacité 50 mL dans lesquels on a mélangé le RC (concentration variée entre 1 et 300 ppm) et le BM (concentration variée entre 1 et 150 ppm). Après agitation de 1 h de la série d'essais à température constante qui est donnée par l'eau d'un bain marie, les échantillons sont filtrés pour mesurer en fin les concentrations résiduelles du RC ou le BM par spectrophotométrie dans le visible à 500nm et 665 nm respectivement. L'essai à blanc (bécher contenant une concentration donnée de colorant sans tiges de dattes) est conditionné de la même manière que les autres essais. Dans l'étude de l'influence du pH, le maintien des solutions à pH constants acide ou basique, a été réalisé en ajoutant selon le cas du HCL ou de la NaOH à 1M. Le maintien de la température des solutions à des températures élevées ($> 20^{\circ}\text{C}$) a nécessité un bain-marie (JULABO) alors que pour les basses températures ($< 20^{\circ}\text{C}$), l'ajout de glace et le contrôle régulier à l'aide d'un thermomètre a été suivi avec précaution. Le schéma du montage expérimental des essais d'adsorption est présenté par la figure V-19 suivante.

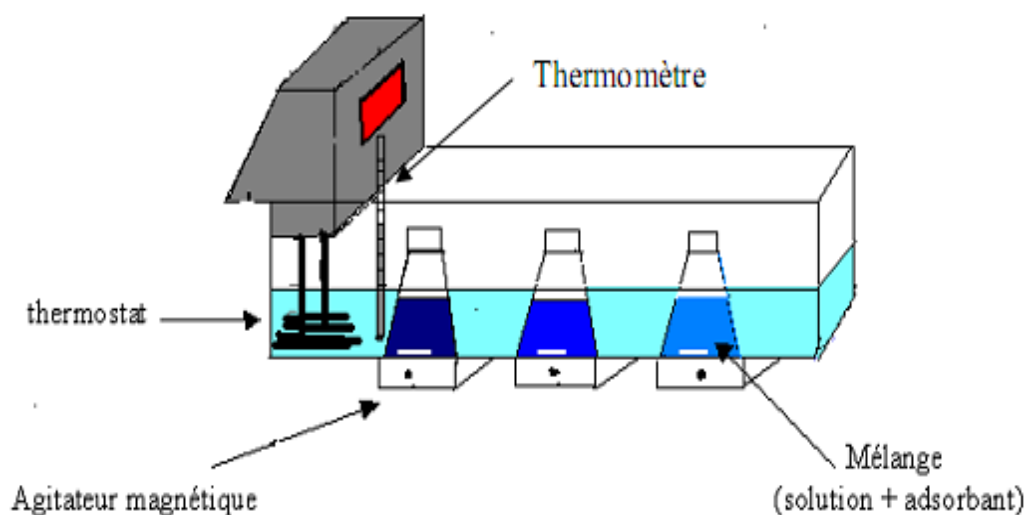


Figure V-19 : Dispositif expérimental des essais d'adsorption

L'optimisation de l'adsorption a nécessité l'étude de l'influence de différents paramètres comme : la masse de tiges de dattes, pH (1 à 10), le temps de contact, la concentration initiale : pour le RC (1 et 300 ppm) et le BM (1 et 150 ppm), la température (10 à 50 °C). Le calcul de la quantité de soluté adsorbée sur un matériau donné est obtenu par la méthode de reste :

$$Q = (C_0 - C_e) * V / 10^3 * m \quad (\text{mg/g}) \text{ ou } (\text{mmole/g}) \quad (5)$$

C_0 : la concentration initiale de soluté en mg/L

C_e : la concentration résiduelle de soluté en mg/L

m : la masse de l'adsorbant en g

V : le volume de la solution en ml

Le taux de réduction en RC ou BM après adsorption sur les tiges de dattes est donné par l'équation 6 suivante :

$$\% \text{reduction du colorant} = \frac{C_i(C) - C_f(C)}{C_i(C)} \times 100\% \quad (6)$$

- $C_i(C)$: concentration initiale du colorant (RC ou BM) dans le Becher

- $C_f(C)$: concentration finale du colorant (RC ou BM) dans le Becher

L'examen de l'isotherme de Langmuir (équation 1) et Freundlich (équation 3) avec leurs linéarisations respectives permettent de constater si la rétention désirée a été atteinte et d'en déduire des données thermodynamiques importantes pour expliquer l'adsorption de RC ou BM sur les tiges de dattes étudiées.

Chapitre VI :

Résultats et discussion

VI-1- Caractérisation des tiges de dattes

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption échange ou autres. Le tableau VI-9 représente quelques unes des caractéristiques les plus importantes. Les résultats obtenus sur les tiges de dattes, montrent que le pH est plus tôt acide, le taux d'humidité convenable, un taux de cendre caractéristique d'un matériau contenant des sels minéraux. La densité apparente des tiges $0,4018 \text{ g/cm}^3$ montre sa légèreté par rapport à l'eau et limite le pouvoir d'imprégnation aqueux du matériau, ce qui pourrait limiter son utilisation en mode dynamique sauf tassement. La composition chimique et les faibles valeurs en métaux lourds prédisent l'emploi possible de ces tiges comme support filtrant. Toutefois, la surface spécifique moins de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ laisse penser que pour une interprétation raisonnable, l'ensemble des fonctions de surface et la porosité du matériau ou plutôt le vide doivent être connus. La recherche d'une méthode analytique adéquate n'est pas une expérimentation facile surtout lorsqu'on est en possession d'un matériau ligno-cellulosique ou l'aspect et la distribution fibreuse n'est pas toujours ordonnée et identique en groupements de surface. La distribution granulométrique réalisée sur le cumul de masse de grains en fonction de leurs tailles montre d'après les valeurs des coefficients d'uniformité U et de perméabilité K obtenus avec l'aide des équations issues de la courbe (figure VI-20) que le support étudié est de granulométrie variée car $CU > 2$ et perméable puisqu'il n'appartient pas à l'intervalle de HAZEN $0,5 < K < 0,1$. Ce qui donne au support l'aptitude à l'adsorption de polluants. L'aspect global de la matière première et les grains disposés à l'adsorption sont présentés sur la photo 1.

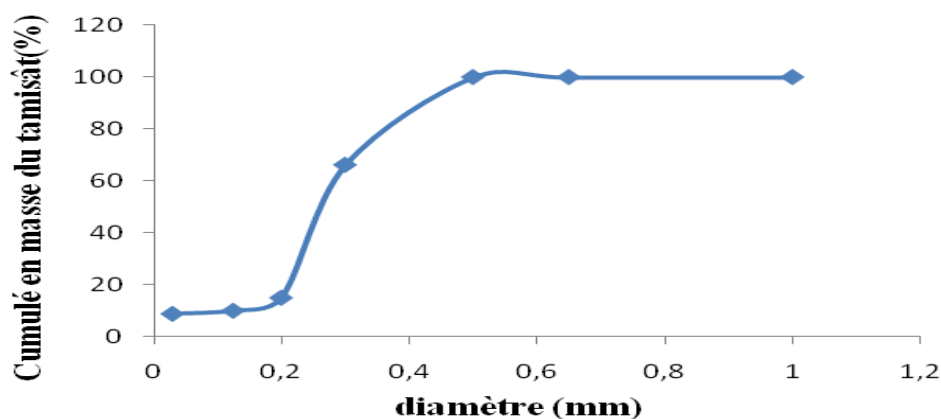


Figure VI-20 : Courbe de la distribution granulométrique des tiges de dattes

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



Photo 1: Aspects de la tige de dattes et des tailles de grains obtenus par broyage et tamisage

Tableau VI-9 : Caractérisation des tiges de dattes

Paramètres	Valeurs
Humidité à 105°C (%)	4
pH	6,09
Densité apparente des tiges g/cm ³	0,4018
Surface spécifique BET (m ² /g)	< 1
Coefficient d'uniformité (CU)	6
Coefficient de perméabilité (K)	100
Conductivité (μS/cm ⁻¹)	8,09
Taux de cendre (%)	2,12
<u>Les métaux lourds (ppm)</u>	
Cd	0,04
Cr	2,26
Cu	1,18
Fe	7,74
Ni	7,63
Pb	0,04
Zn	3,35
<u>Analyse élémentaire (%)</u>	
C	42,31
H	6,73
N	0,98
S	0,25
Ca	0,16
Si	1,20
Mg	0,25
Al	0,05
P	0,38
O	46,36
Fe	0,57
Na	0,17
K	0,59

VI-2- Résultats d'analyse des colorants étudiés et leurs stabilités

Comme mentionné dans la partie méthodologie, l'analyse des colorants étudiés BM et RC a été réalisé par spectrophotométrie dans le visible. Le tableau VI-10 indique les longueurs d'onde maximum (λ_{\max}) pour ces deux colorants.

Tableau VI-10 : Valeurs de λ_{\max} des adsorbats

Adsorbats	Rouge Congo	Bleu de Méthylène
λ_{\max} (nm)	500	665

Les courbes d'étalonnage établis à partir de solutions diluées de chacun de ces deux colorants sur la base des longueurs d'onde indiquées, montrent (figure VI-21 RC et figure VI-22 BM) une bonne linéarité et la possibilité d'analyser ces colorants par cette méthode. La loi de Beer-Lambert, est respectée ainsi.

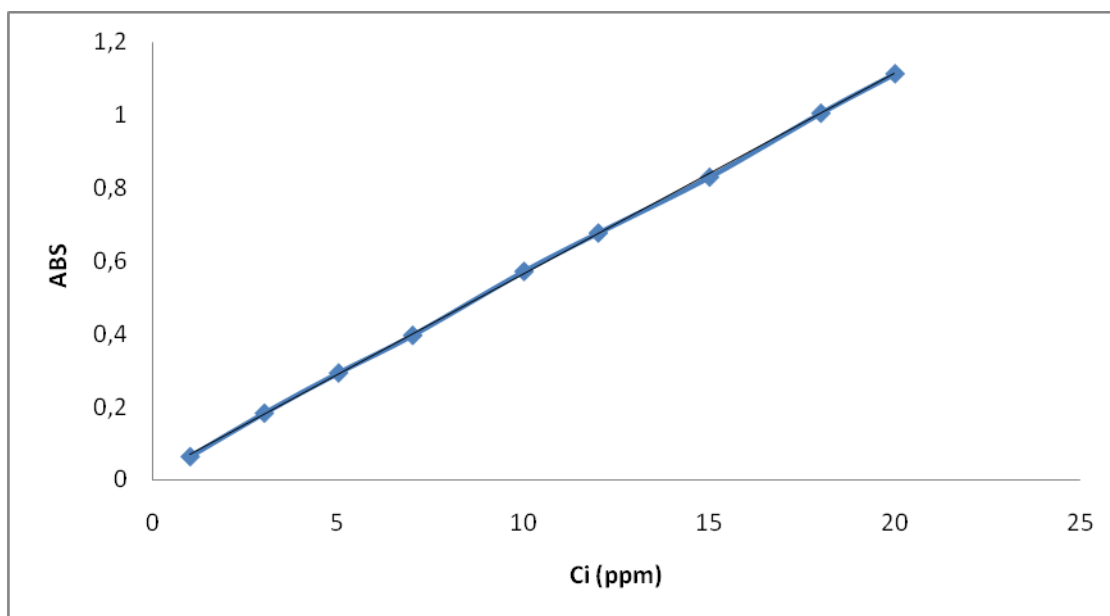


Figure VI-21 : Courbe d'étalonnage du RC à 500 nm

- Equation courbe : $y = 0,0548x + 0,0164$, avec un coefficient de régression $r^2 = 0,999$

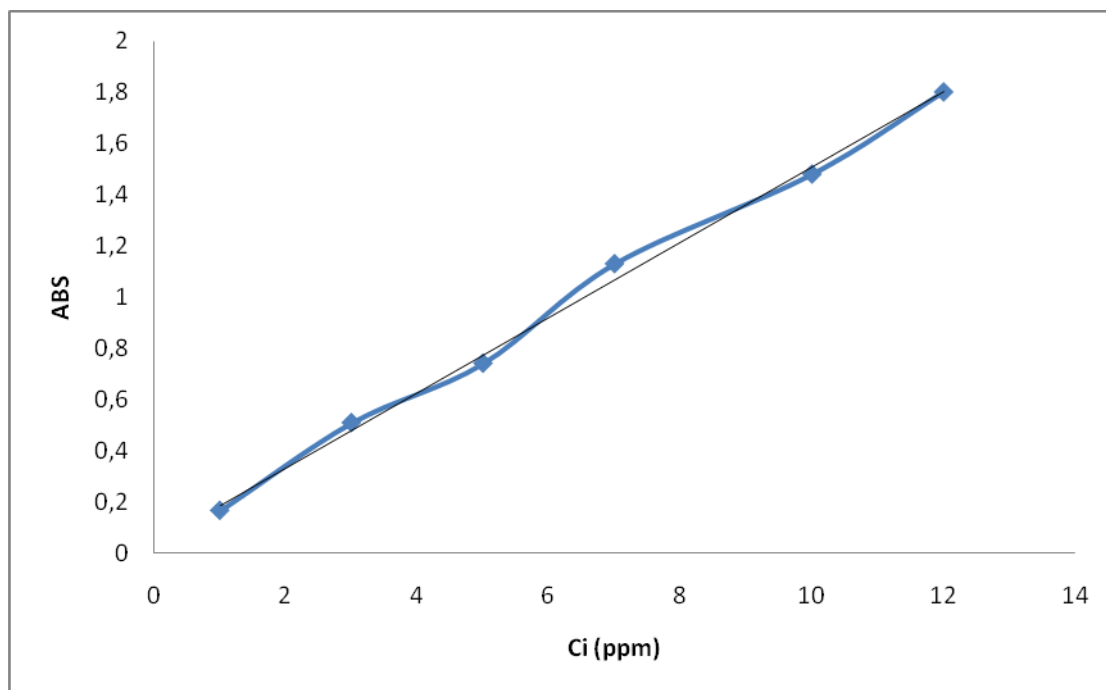


Figure VI-22 : Courbe d'étalonnage du BM a 665 nm

- Équation courbe : $y = 0,146x + 0,042$, avec un coefficient de régression $r^2 = 0,996$

Par ailleurs des essais de conservation des colorants dans le temps ont permis de constater que, quel que soit le colorant RC ou BM mis à température ambiante sous la lumière du jour ne subit aucune altération quant à sa coloration d'origine et aussi sa concentration initiale à 10ppm pour chaque colorant est conservée à 10% près pendant les 12 premiers jours et à 5% près pendant les 5 premiers jours. Les résultats des essais (figure VI-23) montrent bien la stabilité de ces colorants pour la durée étudiée.

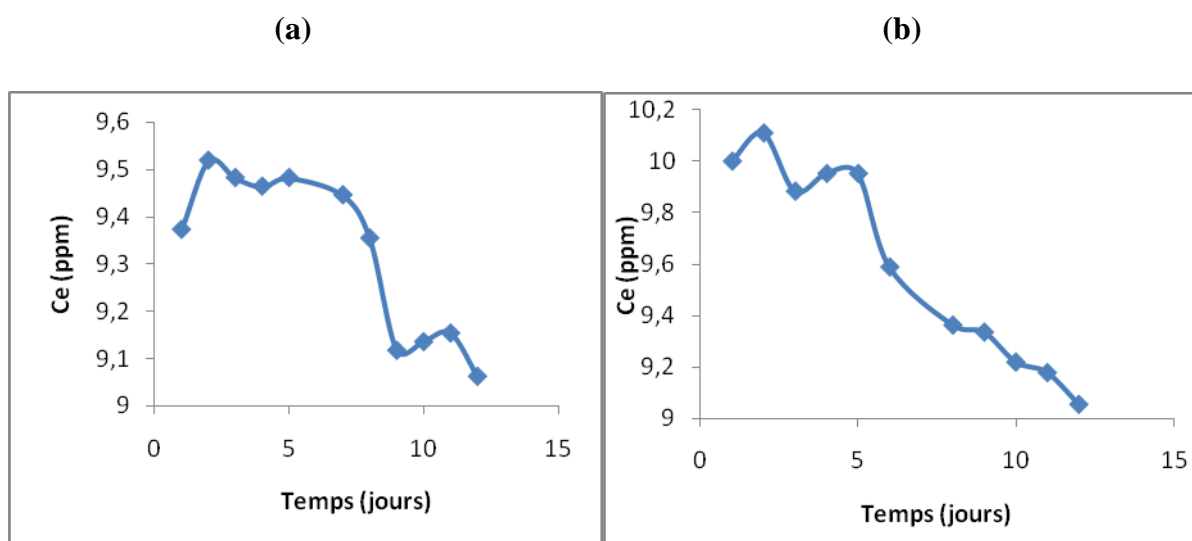


Figure VI-23 : Essais de stabilité dans le temps de la concentration du (a) RC et (b) BM prise initialement à 10ppm

VI-3-Résultats des essais d'adsorption

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de deux colorants RC et BM sur les tiges de dattes, qui est un adsorbant naturel et largement disponible au sud algérien comme déchets naturel du cycle du palmier dattier. Cet adsorbant a été utilisé à l'état brut sans traitement préalable ; la préparation de l'échantillon et la procédure d'adsorption ont été déjà décrites précédemment. Afin d'optimiser le pouvoir adsorbant de ce matériau, différentes influences ont été étudiées : masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant et temps de contact, les effets de température et de pH.

VI-3-1-Effet de la masse d'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape sur deux colorants le RC et le BM sur les tiges de dattes. La figure VI-24 a et b, montre une augmentation de l'adsorption du RC et du BM en fonction de la masse de tiges ajoutée dans le milieu réactionnel. Pour ces deux colorants, la masse optimale de tiges est de 0,5g soit une concentration de l'adsorbant en solution de 10g/l. L'augmentation du taux de réduction des colorants avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites. Cette déduction est rapportée par différents auteurs (**Mane et al, 2007 ; Hui et al, 2011**).

(a) (b)

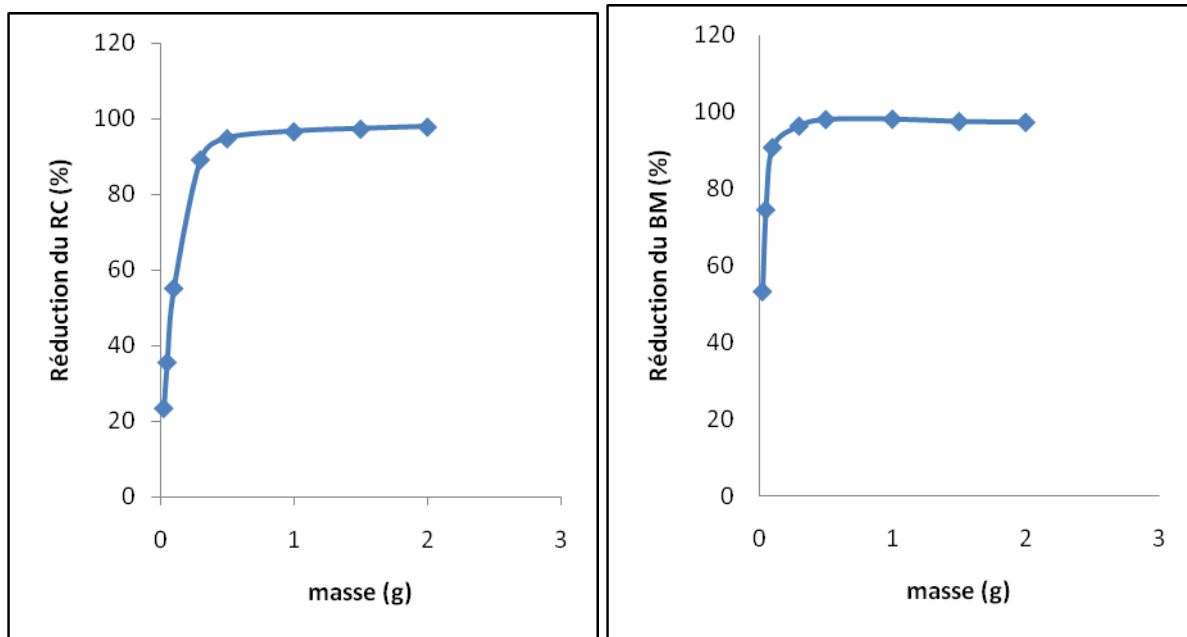


Figure VI-24 : Influence de la masse sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b)

Conditions opératoires : Granulométrie : $0,2 < d_{TD} < 0,1 \text{ mm}$; température = 20°C ; $C_{0 \text{ RC}} = 150 \text{ ppm}$; $C_{0 \text{ BM}} = 150 \text{ ppm}$; pH libre $\text{RC} = 7.00$; pH libre $\text{BM} = 4.00$; temps de contact = 60 min.

VI-3-2-Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant

L'adsorption du RC et BM sur les tiges de dattes est conduite à différents temps de contact (0 à 180min) et différentes concentrations initiales en colorants (10 à 150 ppm). La dose en matériau étant de 10g/l. Les résultats sont présentés en figure VI-25 a et b. Ils illustrent que la réduction des deux colorants par adsorption sur les tiges, augmente avec l'augmentation du temps de contact. Cette adsorption est rapide et se réalise dans les 15 à 20 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est constante à sa valeur maximale. On peut en déduire que le temps de contact ou temps d'équilibre adéquat se trouve au-delà de 20min. Pour tous les autres essais d'adsorption à concentration initiale de 150ppm, et pour s'assurer du bon choix du temps de contact on a opté alors pour 60min d'agitation. Ce temps facilite l'exécution rapide des essais d'adsorption car pour d'autres travaux, par exemple du RC sur d'autres biomatériaux le temps de contact peut atteindre 3 voire 7h (Somasekhara et al, 2012). En somme, ce temps d'équilibre est lié à la concentration initiale du colorant, il augmente avec l'augmentation de la concentration et inversement. Etant donné

que la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules de colorants vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration initiale de ces colorants. L'augmentation de la concentration du colorant, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attractions du gradient de concentration (Hasnain, 2007 ; Özacar, 2003 ; Sun et Xu, 1997).

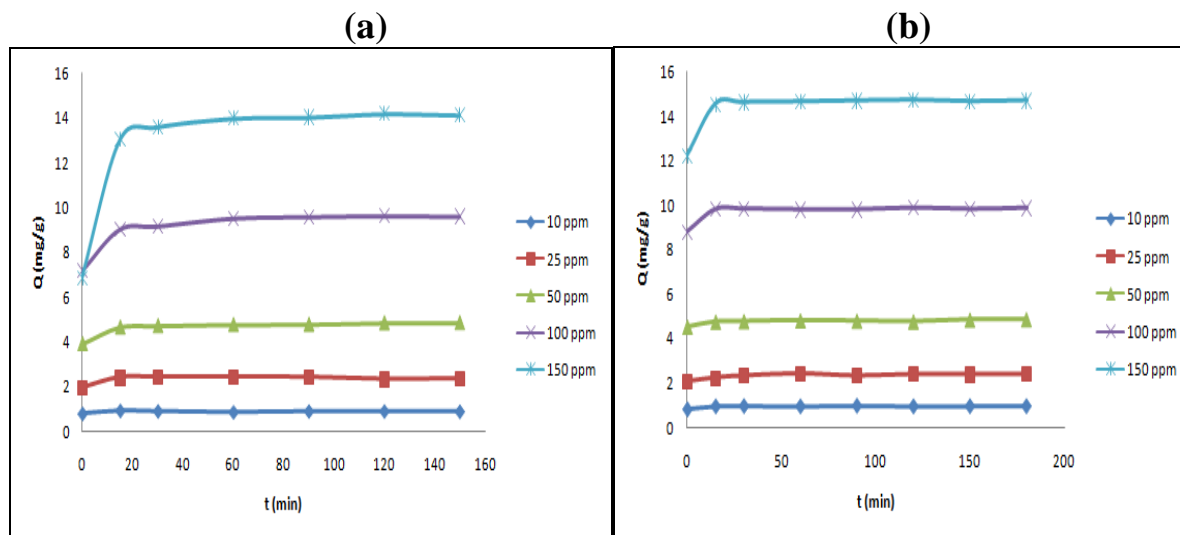


Figure VI-25 : Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur les tiges de dattes

Conditions opératoires : Granulométrie : $0,2 < d_{TD} < 0,1 \text{ mm}$; température = 20°C ; Dose tiges = 10 g/l ; pH libre $_{RC} = 7.00$; pH libre $_{BM} = 4.00$.

VI-3-3-Effet du pH sur l'adsorption du BM et RC

Le pH est un paramètre clé dans les phénomènes d'adsorption des composés organiques ou inorganiques. L'influence du pH sur l'adsorption de colorants sur de variétés de matériaux a été considérée par différents auteurs (Namasivayam et al, 2001 ; Annadurai et al, 2002 ; Batzias et Sidoras, 2004 ; Özacar, 2005). Dans le cas de matériaux cellulosique, il est rapporté que les colorants anioniques (cas RC) montrent une sorption élevée en dessous de pH 4, alors que les colorants cationiques (cas BM) montrent un maximum d'adsorption à pH 3-4 (Annadurai et al, 2002). Ce résultat est observé aussi dans cette étude à concentration initiale de 150ppm en colorant RC ou BM et 10g/l en tiges de dattes. La figure VI-26 (a), montre effectivement qu'à pH acide mais inférieur à 2, l'adsorption du RC sur les tiges de dattes est à son maximum alors que le BM (figure VI-26 (b)) est adsorbé au maximum à pH supérieur à 3 et reste constant jusqu'à la limite de l'étude à pH 10. Ce comportement à l'adsorption de chacun de ces colorants, peut s'expliquer par le

fait que lors de l'ajustement de pH (acide ou base concentré) de la solution contenant le colorant ; les tiges de dattes (pH libre 6,09) subissent en conséquence une altération possible du caractère ionique de leurs surfaces et l'état d'agrégation du colorant. Pour le RC colorant diazo (pH libre=7), il est remarqué qu'à pH inférieur à 2, la solution change du rouge au bleu foncé ; de même qu'à pH supérieur à 10, le RC rouge d'origine, change de coloration. C'est pourquoi l'étude de pH avec ce colorant a été effectuée à pH entre 2 et 10. Le maximum d'adsorption est obtenu à pH autour de 2 en raison de la très faible solubilité du RC à pH < 2. Il est évident que le maximum d'adsorption du RC est à pH 2 et en dessous. Le faible pH conduit à l'augmentation de la concentration des ions H^+ en solution, ce qui donne au matériau une charge de surface positive, de fortes attractions électrostatiques apparaissent alors entre les sites positifs de surface et les charges anioniques des molécules de RC d'où la forte capacité d'adsorption qui avoisine les **100%**. Pour le BM (pH libre=4), la capacité d'adsorption obtenue de 80% à pH < 3 au lieu de 100% au delà de ce pH peut être expliqué, par le fait qu'à pH < 3, la charge de surface des tiges de dattes devient positive en présence d'excédent d'ions H^+ en solution qui rentrent en compétition avec le BM qui est un colorant cationique. L'adsorption du BM est ainsi affectée. Ce comportement similaire a été observé par **Bulut, et Aydın, 2006** sur des coquilles de blé.

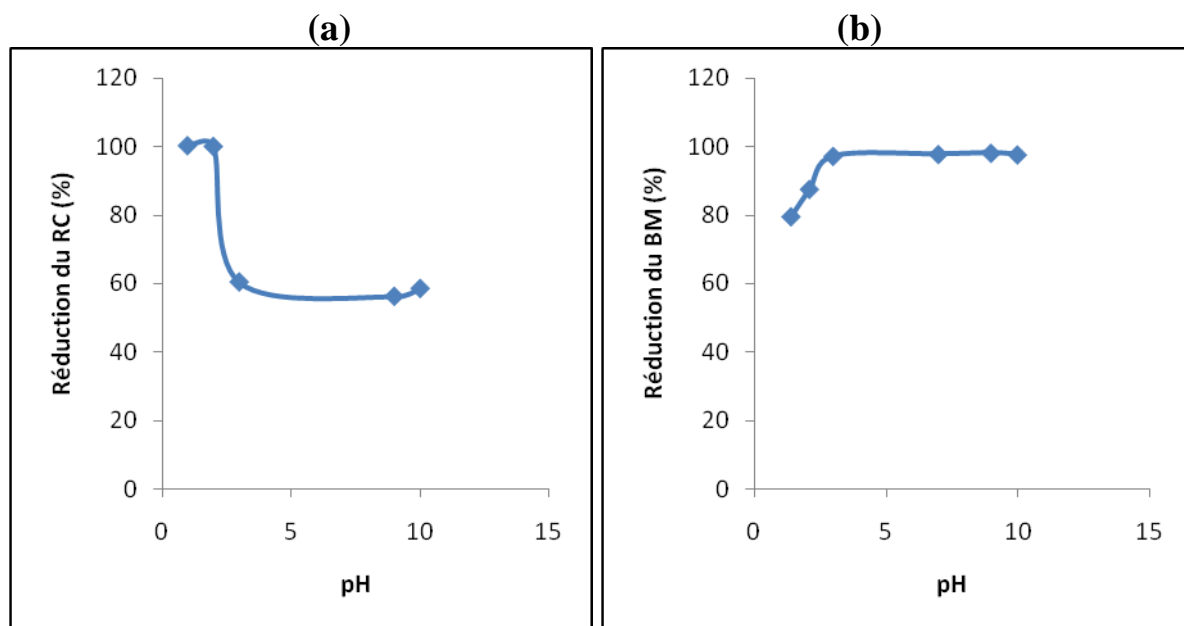


Figure VI-26 : Influence du pH sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur les tiges de dattes

Conditions opératoires : Granulométrie : $0,2 < d_{TD} < 0,1 \text{ mm}$; température = 20°C ; Dose tiges = 10 g/l ; pH libre $_{RC} = 7,00$; pH libre $_{BM} = 4,00$; temps de contact = 60 min

VI-3-4-Effet de la température sur l'adsorption du BM et RC

Pour tester l'influence de la température de la solution sur l'adsorption du RC et BM sur les tiges de dattes, des essais à température de 10, 20 30 et 50 °C ont été réalisés. Les résultats montrent (figure VI-27 a et b) que les taux de réduction des colorants, dépassent les 96 et 97% pour le RC et BM successivement. Pour chacun de ces deux colorants, on peut remarquer que la capacité d'adsorption augmente avec l'élévation de la température avec deux étapes rapide et lente. L'étape rapide jusqu'à 25°C pour le RC et 30°C pour le BM. L'étape lente s'effectue au-delà de ces températures. Ceci explique l'effet endothermique de l'adsorption où celle-ci est contrôlée par le processus de diffusion. Avec l'augmentation de la température, résulte l'élévation de la mobilité des colorants en solution et la diminution des forces d'attraction où de diffusion des colorants sur la surface active des tiges de dattes. Les capacités d'adsorption de chacun des colorants, seront ralenties en conséquence. Ce phénomène endothermique de l'adsorption, a été observé aussi pour d'autres matériaux pour les mêmes colorants étudiés (Somasekhara et al, 2012 ; Venkat et al, 2013).

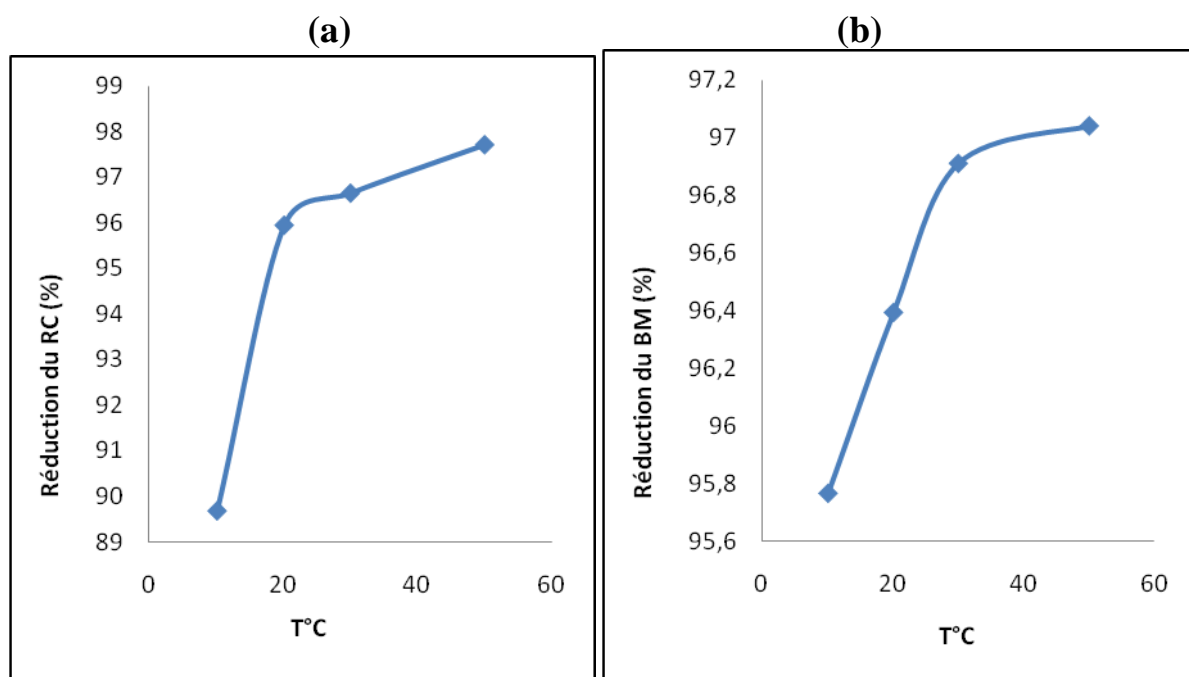


Figure VI-27 : Influence de la température sur l'adsorption du RC (a) et du BM (b) sur les tiges de dattes

Conditions opératoires : Granulométrie : $0,2 < d_{TD} < 0,1 \text{ mm}$; Dose tiges = 10g/l ; pH libre RC = 7.00 ; pH libre BM = 4.00 ; temps de contact = 60 min.

VI-4- Modélisation de l'adsorption

Pour décrire l'adsorption des colorants étudiés : le RC et le BM, deux modèles les plus fréquemment utilisés sont essayés à savoir les modèles de Langmuir et de Freundlich. L'ensemble des leurs équations ainsi que leurs linéarisations sont dictées dans le paragraphe (III-2-6- adsorbants et adsorption). Le tableau (annexe1) et la figure VI-28 , mentionnent l'ensemble des résultats de l'essai de saturation de différentes masses d'adsorbant (0,025 à 2 g) par les deux colorants RC et BM à 150ppm à une température de 20°C, un pH libre de 7 pour le RC et de 4 pour le BM ; le temps de contact du matériau/ solution Colorant étant de 60min. La capacité d'adsorption maximale ou bien l'isotherme à saturation obtenue pour les deux colorants, est d'environ 14 mg/g. L'extrapolation des mesures expérimentales à saturation aux modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich (équations 1 et 3) montrent la possibilité d'appliquer ces deux modèles aux essais réalisées dans cette étude (figure VI-29, VI-30 et tableau VI-11). Cependant il est imprudent de se prononcer sur le comportement de l'adsorption (monocouche, multicouche) en raison d'un manque expérimental concernant les essais cinétiques à des températures autre que 20°C. D'autre part les fonctions de surface ne sont pas encore identifiées.

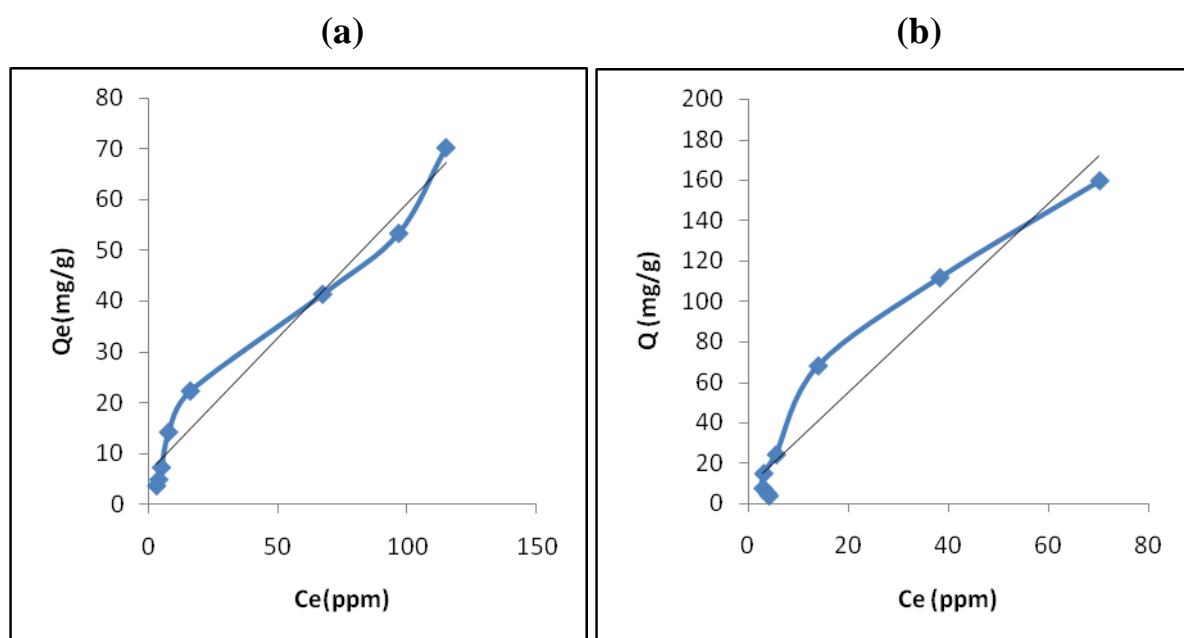


Figure VI-28 : Isotherme d'adsorption à saturation du RC (a) et BM (b)

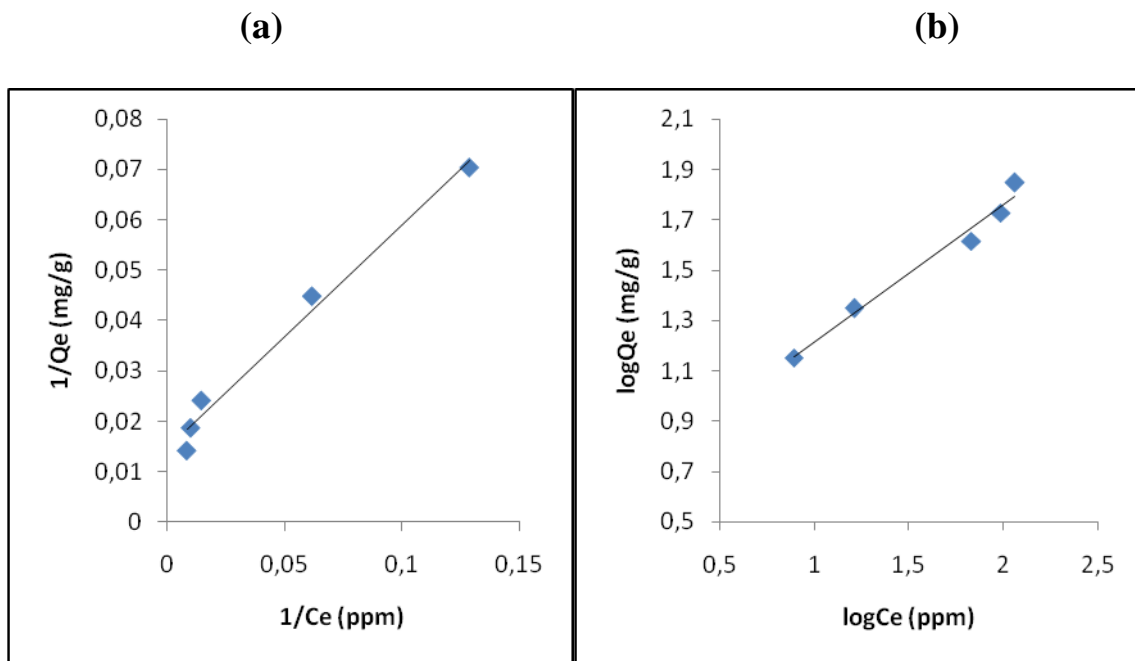


Figure VI-29 : Modélisation selon Langmuir (a) et Freundlich (b) du RC

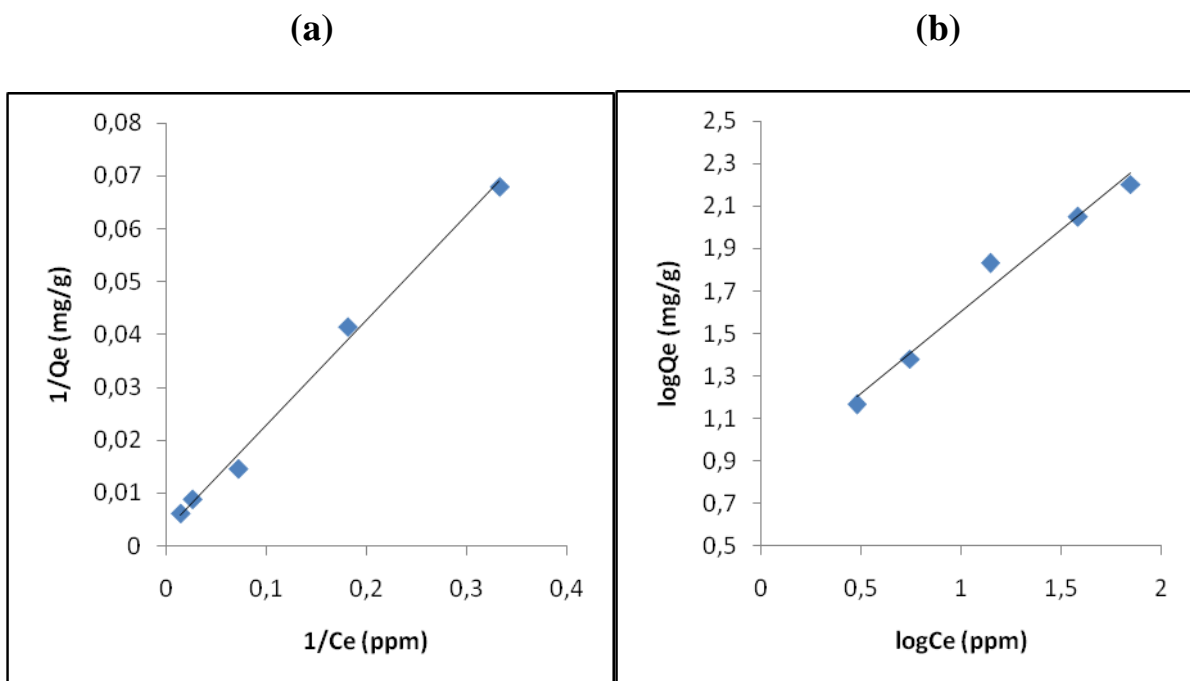


Figure VI-30 : Modélisation selon Langmuir (a) et Freundlich (b) du BM

Tableau VI-11 : Constantes d'adsorption et validation des modèles étudiés pour le RC et le BM

Isotherme	Paramètres (RC)	Paramètres (BM)
Langmuir	Capacité ultime d'adsorption $Q^{\infty} \text{ (mg/g)} = 1,67$	Capacité ultime d'adsorption $Q^{\infty} \text{ (mg/g)} = 5,07$
	$K=59,17$	$K=65,66$
	Coefficient de corrélation $R^2=0,983$	Coefficient de corrélation $R^2=0,994$
Freundlich	$1/n=0,62$	$1/n=0,76$
	$K=3,32$	$K=6,9$
	Coefficient de corrélation $R^2=0,980$	Coefficient de corrélation $R^2=0,976$
	Capacité ultime d'adsorption $Q^{\infty} \text{ (mg/g)} = 4,26$	Capacité ultime d'adsorption $Q^{\infty} \text{ (mg/g)} = 1,2$
Isotherme expérimentale	Capacité ultime d'adsorption $Q^{\infty} \text{ (mg/g)} = 14,22$	Capacité ultime d'adsorption $Q^{\infty} \text{ (mg/g)} = 14,69$

Conclusion

CONCLUSION

Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimique. Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général. Le choix du matériau adsorbant dans ce type de traitement est primordial ; c'est le bon choix qui conditionne l'efficacité et la rentabilité du procédé. Cette étude a montré que les tiges de dattes, déchets naturels pourraient être valorisées potentiellement pour l'élimination de colorants dans les eaux naturelles et industrielles par exemple. Ces résidus naturels, rentrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bons marché, qui peuvent concurrencer les matériaux classiques : charbon, silicagel etc. La caractérisation de ce matériau a bien montré la possibilité de sa valorisation malgré une surface spécifique proche de $1\text{m}^2/\text{g}$, mais riche en sites actifs. D'autre part l'absence de métaux lourds adsorbés initialement en surface, renforce l'idée de son emploi en traitement des eaux notamment. Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption pour deux colorants le RC et le BM, ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires. Les résultats des essais d'adsorption, ont montré que dans des conditions appropriées le taux de réduction est supérieur à 95% pour chacun de ces deux colorants pris à des concentrations initiales entre 10 et 150ppm. La dose en tiges de dattes étant de 10g/L, la température de 20°C , et le temps de contact de 1h. L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est endothermique. La seule divergence de comportement entre le RC et le BM est observée pour l'effet pH où le RC a le maximum d'adsorption à $\text{pH} \leq 2$ alors que le BM a une capacité d'adsorption ultime au-delà d'un pH 3. La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich pour chacun des colorants étudiés.

En fin, l'utilisation de la biosorption en tant que processus de traitement des eaux s'avère prometteuse dans l'élimination de colorants de l'eau; la modification chimique du matériau apporterait beaucoup plus d'informations qui contribueraient à une meilleure compréhension du phénomène de biosorption et de l'efficacité obtenue. D'autres part, plus de caractérisation spectroscopiques du matériau : diffraction rayons X, MEB etc. donnerait aussi des informations quant à la structure des tiges de dattes étudiées. Aussi l'analyse des sites de surface des tiges de dattes expliquerait davantage l'adsorption préférentielle de l'un ou l'autre des colorants étudiés.

Références bibliographiques

-A-

ABOUZAID A., (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.

ABDOUCHE F., (2010). Communication from the Botanic Unit Development at the ministry of agriculture and rural development. Algerian Press Service, Alger.

AKAY G., KESKINLER B., CAKICI A., DANIS U., (1998). Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration. Water Res. Vol 32, p717-726.

AMALRIC L., GUILLARD C., BLANC-BRUDE P., PICHAT P., (1996). Water Res, Vol 30, p 1137-1142.

ANNADURAI G., R-S JUANG., D-J LEE., (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, J. Hazard. Mater. B 92, p263-274.

ARSLAN I., BALCIOGLU I A., BAHNEMANN D W., (2000). Appl Catal, B-Environ, Vol 26, p193-206.

-B-

BAGHRICHE O., (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Thèse de Magister, Université mentouri constantine, p 24-35.

BANAT F A., AL-ASHEH S., (2000). Biosorption of phenol by chicken feathers. Environ. Eng. Policy 2, p85-90.

BANDARA J., MIELCZARSKI J A., KIWI J., (1999). Langmuir 15, p7670-7679.

BENAISSA A., (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen ,Algérie, p 15-36.

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

BATZIAS F A., SIDIRAS D K., (2004). Dye adsorption by calcium-chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, J. Hazard Mater. B114, p167-174.

BETINA ROYER., NATALI F CARDOSO., EDER C LIMA., JULIO C P VAGHETTI., NATHALIA M SIMON., TATIANA CALVETE., RENATO CATALU'NA VESES., (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as

adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 164, p1213–1222.

BERKELEY, R C W., (1979). Chitin, chitosan and their degradative enzymes. In: Berkeley, R.C.W., Gooday, C.W., Elwood, D.C. (Eds.), *Microbial Polysaccharides*. Academic Press, New York.

BHATNAGAR A., VILAR V J P., BOTELHO, C M S., BOAVENTURA R A R., (2011). A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.* Vol32, p231-249.

BLIEFERT C., PERRAUD R., (2004). *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets*. Editions de boeck, Bruxelles, p10.

BOUAFIA S., (2010). *Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels*, Thèse Université PARIS-EST, p75-101.

BOUCHEMAL N., MERZOUGUI Z., ADDOUN F., (2011). Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de dattes, *Journal de la société Algérienne de chimie*, Vol 21, p1-14.

BRUNAUER S., EMMETT P H AND TELLER E. (1938) Adsorption of gases in multi molecular layers. *J. Am. them. Sot.* Vol 60, p309-319.

BULUT Y., H AYDIN., (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination* 194, p259–267.

BUXTON G V., GRENNSTOCK C L., HELMAN W P., ROSS A B., (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot/\text{O}\cdot^-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem*, Vol 17, p513-886.

-C-

CALABRO V., PANTANO G., KANG R., MOLINARI R., DRIOLI E., (1990). Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination*, V 78, n° 2, p257-277.

CARDOSO N F., PINTO R B., LIMA E C., CALVETE T., AMAVISCA C V., ROYER B., CUNHA M L., FERNANDES T H M., PINTO I S., (2011). Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination* Vol 269, p92-103.

CARRASCO-MARIN F., MUEDEN A., CENTENO T A., STOECKLI F., CHATTERJEE S., CHATTERJEE B P., GUHA A K., (2007). Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng*, p146–152.

CHEN J P., WANG L., (2004). *Chemosphere*, Vol 54, p397-404.

CHOWDHURY A K., SARKAR A D., BANDYOPADHYAY A., (2009). Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, *Clean*, Vol 37, p581–591.

CUNNINGHAM J., AL-SAYYED G., SRIJARANAI S., (1994). Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water, *Aquatic and surface photochemistry*, CRC Press, Vol 2, p17-18.

CUNNINGHAM J., AL-SAYYED G., (1990). *J.Chem. Soc., Faraday Trans*, Vol 86, p3935-3941.

-D-

DESOILLE H., SCHERRER J., TRUHAUTER R., (1987). *Précis de médecine du travail*, 5ème Edition Masson, p838-845.

DJILANI C., ZAGHDOUDI R., MODARRESSI A., ROGALSKI M., DJAZI F., LALLAM A., (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Eng. J.* p189-190, p203-212.

-E-

ECKERIFELDER W W., (1982). *Gestion des Eaux Usées Urbaines et industrielles*, Technique et documentation (LA VOISIER), p503.

ENDS, (1990). Government gets conflicting advice on options to reduce waste tyre mountains. *ENDS Rep.* Vol186, p9.

ENRIQUEZ R., PICHAT P., (2001). *Langmuir* Vol 17, p6132-6137.

ERRAIS E., (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.

ETIM U J., S A UMOREN ., U M EDUOK., (2012). Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society* .

-F-

FERRERO F., (2007). Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 142 , p144–152.

FERRAILOLO G., ZILLI M., CONVERTI A., (1990). Flyash utilization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol47, p281-305.

FLAVIO ANDRE PAVAN., ANA CRISTINA MAZZOCATO., YOSHITAKA GUSHIKEM., (2008). Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology* 99, p3162–3165.

FREUNDLICH H ., (1906). An adsorption in solutions, *Physic-Chem*, Vol 56, p385-471.

-G-

GILES C H., SMITH D., (1974). *Colloid Interf, Sci*, Vol 47, p755-765.

GUILLARD C .,LACHHEB H .,HOUAS A.,KSIBI M.,ELALOUI M.,HERRMANN J.M., (2003).*Photochem.Photobiol. A: Chem*, Vol 158, p27-36.

GUPTA V K., MOHAN D., SHARMA M., SHARMA S., (2000). Removal of basic dyes, rhodamine-B and methylene blue. from aqueous solutions using bagasse flyash. *Sep. Sci. Technol.* Vol35, p2097-2113.

GUPTA V K., ALI I., (2001). Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse flyash- a sugar industry waste. *Water Res.* Vol35, p33-40.

GUPTA V K., MINOCHA A K., JAIN N.,(2001). Batch and continuous studies on treatment of pulp mill wastewater by *Aeromonas formicans*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol76, p547-552.

GUPTA V K., GUPTA B., RASTOGI A., AGARWAL S., NAYAK A., (2011). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dyedacid blue 113. *J. Hazard. Mat.* Vol186, p891-901.

-H-

HAAG W R., YAO C C D., (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol*, Vol 26, p1005-1013.

HAMMAMI S., (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse Université Tunis El Manar Faculté des Sciences de Tunis, p 20-32.

HAMEED B H., (2009). Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 162, p939–944.

HAMEED B H., (2009). Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 162, p344–350.

HAN R., DING D., XU Y., ZOU W., WANG Y., LI Y., ZOU L., (2008). Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresour. Technol*, Vol 99, p2938–2946.

HAO CHEN., JIE ZHAO., GUOLIANG DAI., (2011). Silkworm exuviae: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 186 , p1320–1327.

HARRAT K, QUENEUDEC M.,(2012).Valorisation des déchets fibreux issus de foliole de palmier dattier: influence de la taille et du pourcentage de la fraction végétal sur les caractéristiques physico-mécaniques d'un mortier cimentaire. Conférence internationale francophone : Nouveaux matériaux et Durabilité, Université Paul Sabatier Toulouse.

HASNAIN ISA M., SIEW LANG L., ASAARI, F A H., AZIZ H A., AZAM RAMLI N., DHAS J P A., (2007). Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. *Dyes Pigments* 74, p446–453.

HUI DENG .,JIANJIANG LU., GUOXUE LI., GENLIN ZHANG., XUGEN WANG., (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172, p326– 334.

-I-

INRS., (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre.

-K-

KEBICHE O., (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine, p22-29.

-L-

LAMBERT S D., GRAHAM N J D., SOLLARS C J., FOWLER G D., (1997). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol*, Vol 36, p173-180.

LANGMUIR., (1916). Modelisation of Adsorption, *Phy Rev*, Vol 6, p.79-80.

LIN H F., RAVIKRISHNA R., VALSARAJ K T., (2002). *Sep. Purif. Technol*, Vol 28, p87-102.

LI L., LIU S., ZHU T., (2010). Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of rhodamine B. *J. Environ. Sci.* 22 (8), p1273-1280.

LIM, S.L., CHU, W.L., PHANG, S.M., (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresour. Technol.* Vol101 (19), p7314-7322.

LIU Y., ZHENG Y., WANG A., (2010). Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly, acrylic acid./vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci.* Vol22, p486-493.

LUCAS VAZ JL., BOUSSAOU A., AÏT ICHOU Y., PETIT-RAMEL M., (1998). *Analisis*, Vol 26, p 83-87.

LUCCHESI A., MASCHIO G., (1983). Semi-active carbon and aromatics produced from the pyrolysis of scrap tyres. *Conserv. Recyc.* Vol6, p85-90.

LOPEZ E., SOTO B., ARIAS M., NUNEZ A., RUBINOSAND D., BARRAL M T., (1998). Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Res.* Vol32, p1314-1322.

-M-

MANSOURI L., (2010). Dégradation des matières organiques(colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse de Magister, Université Badji mokhtar Annaba, p 23-27.

MANE VS., MALL ID., SHRIVASTAVA VC., (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments* ,73:269.

MATTSON J S., MARK H B., (1971). *Activated Carbon Surface Chemistry and Adsorption from Aqueous Solution.* Marcel Dekker Inc., New York.

MCKAY G., PORTER J F., PRASAD G R., (1999). The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost material. *Water Air Soil Pollut.* Vol114, p423-438.

MCKAY G., EL-GEUNDI M., NASSER M M., (1997)b. Equilibrium studies for the adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorp. Sci. Technol.* Vol15, p251-270.

MENG Y., HUANG X., WANG X., QIAN Y., (2002). *Environ Pollution*, Vol 117, p307-313.

MEINK F., STOOF H., KOHSCHUTER H., (1977). *Les eaux résiduaires industrielles*, Masson 2^{ème} édition, p14-15.

MILANO J C., (1995). *Environ. Technol.* Vol 16, p329-341.

MOHAN D., PITTMAN C U., STEELE P H., (2006). *Journal Colloid interface Sci*, Vol 297, p489-504.

MUHAMMAD SAIF UR REHMAN., ILGOOK KIM., JONG-IN HAN.,(2012). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. *Carbohydrate Polymers* 90, p1314– 1322.

-N-

NAMASIVAYAM C., KUMAR M D., BEGUM R A., (2001). Waste' coir pith' a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters, *Biomater. Bioenerg.*, 21, p477–483.

NASSER M M., HAMODA M F., RADWAN G H., (1996). Utilization of palm-fruit bunch particles for the adsorption of dye stuff wastes, *Adsorp. Sci. Technol.* Vol 13, p1-6.

NASUHA N., B H HAMEED., AZAM T MOHD DIN., (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 175 , p126–132

NAWAR S S., DOMA H S., 1989. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. *Sci. Total Environ.* Vol79, p271-279.

NEYENS E., BAEYENS J., WEEMAES M., DE HEYDER B., (2003). *J. Hazard. Mat.* Vol 98, p91-106.

NORSETH T., (1981). The carcinogenicity of chromium, *Environ. Health prespect*, Vol 15,p 255-270

-O-

OUBAGHA N., (2012). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri,tizi ouzou, p22-23.

ORHAN Y., BUYUKGUNGOR H., (1993). The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Sci. Technol.* Vol28, p247-255.

OZACAR M.,(2003). Phosphate adsorption characteristics of alunite to be used as a cement additive, *Cem. Concr. Res*, 33, p1583–1587.

OZACAR M., I A S ENGIL., (2005). Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Biores. Technol.* 96, p791–795.

-P-

POKHEL D., T VIRARAGHAVAN.,(2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, *Science of the Total Environment*, Vol 333, p37-58.

PONNUSAMI V., S VIKRAM., S N SRIVASTAVA., (2008). Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 152, p276–286.

-R-

RAIS A., RAJEEV K., (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon, *Applied Surface Science*, Vol 257, p1628–1633.

RATHINAM A., RAO J R., NAIR B U., (2011). Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* Vol42, p952-956.

REDDY M C., (2006). Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste, *J. Sci. Ind. Res*, Vol 65, p443-446.

REDDAD Z., GERENTE C., ANDRES Y., LE CLOIREC P.,(2002). *Environ. Sci. Technol*, Vol 36, p2067-2073.

ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V., (2000). *Appl. Surf. Sci*, Vol 167, p51-58.

ROORER G L., HSIEN T Y., WAY J D., (1993). Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol32, p2170-2178.

ROBINSON T., MCMULLAN G., MARCHANT R., NIGAM P., (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255.

-S-

SALLEH M A M., MAHMOUD D K., KARIM W A., IDRIS A., (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, Vol 280, p1-13

SARA DAWOOD, TUSHAR KANTI SEN., (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *water research*, Vol46, 1933- 1946.

SHORE J., (1990). Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.

SIEDLECKA E M., WIECKOWSKA A., STEPNOWSKI P., (2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent, *J.Hazardous Materials*.

SOMASEKHARA R M C., SIVARAMAKRISHNA L., VARADA REDDY A., (2012). The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium, *Journal of Hazardous Materials*, p203.-204, p118– 127.

STAEHELIN J., HOIGNÉ J.,(1982). Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol*, Vol 16, p676-681.

SUN G., XU X., (1997). Sunflower stalk as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol36, p808-812.

SREELATHA G., AGEETHA V., PARMAR J., PADMAJA P., (2011). Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder and chitosan, *J. Chem. Eng*, Vol 56, p35-42.

SRIVASTAVA, S.K., TYAGI, R., PANT, N., (1989). Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Res.* Vol23, p1161-1165.

SRIVASTAVA S K., TYAGI R., (1995). Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry. *Water Res.* Vol29, p483-488.

-T-

TAYLOR J S., JACOBS E P., (1996). Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, Vol 9, p01-09.

TROCA-TORRADO C., ALEXANDRE-FRANCO M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ C., ALFARO-DOMÍNGUEZ M., GÓMEZ-SERRANO V.,(2011). Development of adsorbents from used tire rubber their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. *Fuel Process. Technol.* 92, p206-212.

-V-

VAN DER BRUGGEN., LEJON B., VANDECASTEELE L., (2003). Reuse, Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol n°17, p3733-3738.

VENKAT S ., VIJAY BABU P V., (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* , Vol 44 , p81–88.

VESNA M VUC UROVIC., RADOJKA N RAZMOVSKI., MIODRAG N TEKIC., (2012). Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: Equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol43, p108–111

VIEIRA A P., SANTANA S A A., BEZERRA C W B., SILVA H A S., CHAVES J A P., MELO J C P., SILVA FILHO E C., AIROLDI C., (2011). Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp, *Orbignya speciosa*. *Chem. Engg. J.* Vol 173, p334-340.

VIPASIRI V., SHAOMIN L., JIN B., CHRIS W K., SAINT C., (2009). Adsorption of congo red by three Australian kaolins, *ELSEVIER, Applied Clay Science*, Vol 43, p465–472

VIPASIRI VIMONSES., SHAOMIN LEI., BO JINA B D., CHRISW K CHOW., (2009). Chris Saint., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, Vol148, p354–364.

-W-

WALSH G E., BAHNER L H., HOUNINIG W B., (1980). *Env. Pollut. Ser.*, Vol 21, p169-179.

WEBER W J., MORRIS J C.,(1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89, p31.

WEBER JR W J., VANVLIET BM.,(1980). Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A.

WELHAM A., (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour, Vol 116, p140-143.

-X-

XIULI HAN., WEI WANG., XIAOJIAN MA., (2011). Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chemical Engineering Journal. Vol171, p1-8.

XU Y., LANGFORD C H ., (2000). J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 133, p67-71.

-Y-

YAO-TUNG L., WENG C H., CHEN F Y., (2008). Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, Separation and Purification Technology, Vol 64, p26-30.

-Z-

ZAWLOTSKI G V., (2004). Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, p35-38.

ZHANYING ZHANG., LALEHVASH MOGHADDAM., IAN M O'HARA., WILLIAM O S DOHERTY., (2011). Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. Chemical Engineering Journal 178, p122– 128.

ZHENHU H., HUI C., FENG J., SHOUJUN Y., (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, Journal of Hazardous Materials, Vol 173, p292–297.

ZHOU Q., GONG W., XIE C., YANG D., LING X., YUAN X., CHEN S., LIU X., (2010). Removal of neutral red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate. J. Hazard. Mater. Vol185, p502-506.

Annexe

Tableau A : Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir appliqués aux tiges de dattes (cas d'adsorption du Rouge Congo)

Masse tiges (g)	Co RC (ppm)	C _e résiduelle RC (mg/L)	Q _e capacité ultime adsorption (mg/g)	Log C _e	Log Q _e	1/C _e	1/Q _e
0.025	150	114.89	70.22	2.060	1.846	0.0087	0.0142
0,05		96.64	53.36	1.985	1.727	0.0103	0.0187
0,1		67.26	41.37	1.287	1.616	0.0148	0.241
0.3		16.17	22.31	1.208	1.348	0.0618	0.0448
0.5		7.77	14.22	0.890	1.152	0.128	0.0703

Tableau B: Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir appliqués aux tiges de dattes (cas d'adsorption du BM)

Masse tiges (g)	Co BM(ppm)	C _e résiduelle BM (mg/L)	Q _e capacité ultime adsorption (mg/g)	Log C _e	Log Q _e	1/C _e	1/Q _e
0.025	150	70,14	159,73	1,845	2,203	0,0142	0,0062
0,05		38,22	111,78	1,582	2,048	0,0261	0,0089
0,1		13,90	68,05	1,143	1,832	0,0719	0,0146
0.3		5,52	24,08	0,741	1,381	0,1811	0,0415
0.5		3,01	14,70	0,478	1,167	0,3325	0,0680