

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen - Algérie
Facultés des sciences - Département de Chimie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Option : Sciences Séparatives et Environnement

Thème

***Etude de la faisabilité d'élimination de certains
colorants textiles par certains matériaux
déchets d'origine naturelle***

Présenté par : M^{lle} BENAÏSSA Asma

Soutenu le 20/06/2012

Membres de jury :

| | |
|--|---|
| Président de jury : M. Mohamed Amine DIDI | Professeur à l'Université de Tlemcen |
| Examineur : M. Omar Abderrahim | Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen |
| Examineur : M. Nasreddine Belkhouche | Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen |
| Encadreur : M. Huocine BENAÏSSA | Professeur à l'Université de Tlemcen |

Année universitaire : 2011 – 2012

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Matériaux Sorbants et Traitement des Eaux de la Faculté des Sciences à l'Université de Tlemcen, sous la direction de Monsieur H. BENAÏSSA, Professeur à l'Université de Tlemcen.

Je tiens à remercier vivement Monsieur H. BENAÏSSA, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a accepté de m'encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils dont il m'a fait part au cours de ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur M.A. DIDI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur O. ABDERRAHIM, Maître de Conférences de Chimie à la Faculté des Sciences - Université de Tlemcen, ainsi que Monsieur N. BELKHOUCHE, Maître de Conférences de Chimie à la Faculté des Sciences - Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Je voudrais remercier infiniment Mme Z. SMAHI, Chargée de Cours à l'Université de Tlemcen et à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son soutien et ses encouragements ainsi que pour les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués, ses remarques fructueuses et pour l'ambiance amicale dans le laboratoire.

Je voudrais remercier également Mr B. TABTI, le Doyen de la Faculté des Sciences à l'Université de Tlemcen et Mr NOUREDDINE, Laborantin au Département de Chimie, pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant ce projet.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| Chapitre I : Colorants et pollution d'eau | 2 |
| I- Généralités sur les colorants..... | 3 |
| I-1 Historique | 3 |
| I-2 Définition d'un colorant | 4 |
| I-3 Classification des colorants | 4 |
| I-3-1 Les colorants solubles dans l'eau | 4 |
| I-3-2 Les colorants insolubles dans l'eau..... | 8 |
| I-3-3 Les colorants pigmentaires..... | 8 |
| I-4 Application des colorants | 8 |
| I-5 Aspect toxicologique | 9 |
| I-5-1 Toxicité sur la santé humaine..... | 9 |
| I-5-2 Toxicité sur les milieux aquatiques..... | 10 |
| I-5-3 Toxicité sur les poissons | 10 |
| II- Le procédé de la teinture | 10 |
| II-1 Définition de la teinture | 10 |
| II-2 Mécanisme de la teinture | 10 |
| II-3 Les paramètres influant la teinture..... | 11 |
| II-1 Les qualités d'une teinture | 11 |
| III- Traitement des effluents colorés | 11 |
| VI- Adsorption | 13 |
| VI-1 Définition..... | 14 |
| VI-2 Causes et types d'adsorption | 14 |
| VI-3 Les isothermes d'adsorption..... | 14 |
| VI-4 Les paramètres influençant l'adsorption..... | 15 |
| V- Les déchets..... | 15 |
| V-1 Généralités | 15 |
| V-2 Les déchets forestiers et agricoles..... | 15 |
| V-3 Valorisation des déchets forestiers et agricoles | 15 |
| V-4 Aspect environnemental des déchets agricoles..... | 16 |
| V-5 Composition chimique des déchets agricoles et forestiers | 16 |
| Chapitre II : Partie expérimentale | 17 |
| I-Introduction | 18 |
| II-Mesures de sécurité | 21 |
| III-Produits et matériels utilisés | 18 |
| A) Produits utilisés | 18 |
| A-1 Les Colorants | 18 |
| A-1-1 Préparation des solutions | 18 |
| A-1-2 Détermination de λ_{\max} | 19 |
| A-1-3 Courbes d'étalonnage de l'appareil | 20 |
| A-2 Les déchets utilisés | 22 |
| A-2-1 Préparation des sorbants | 24 |
| B) Matériels utilisés | 24 |
| a) Appareillage électrique | 24 |
| b) Verrerie | 24 |
| d) Autres accessoires..... | 24 |
| IV- Expériences de sorption des colorants..... | 25 |
| IV-1 Variation du pH d'une eau distillée en contact avec les sorbants | 25 |
| IV-2 Cinétique de sorption des colorants..... | 25 |

| | |
|--|-----------|
| IV-3 Détermination du point à charge nulle des colorants | 25 |
| IV-4 Equilibre de sorption des colorants | 26 |
| IV-5 Spectroscopie UV-Visible | 26 |
| Chapitre III : Résultats et discussion | 27 |
| I-Cinétique de sorption des colorants..... | 28 |
| I-1 Effet du temps de contact en milieu naturel | 28 |
| I-2 Le point de charge nulle pH _{pzc} | 32 |
| I-3 Cinétique de sorption de colorant en milieu acide | 36 |
| I-3-1 Effet du temps de contact..... | 36 |
| I-3-2 Effet de la concentration initiale en colorant | 39 |
| I-3-2-1 Jaune Bemacid | 48 |
| I-3-2-2 Bleu Bemacid..... | 48 |
| II- Equilibre de sorption..... | 49 |
| II-1 Isotherme de sorption..... | 49 |
| II-2 Modélisation des isothermes de sorption | 51 |
| Conclusion | 56 |
| Références bibliographiques | 58 |

Introduction

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité [1]. Dans l'industrie de textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles (qualité de la récolte) et sur la faune et la flore [2].

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement [3].

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes [2,3]. Dans ce contexte, la sorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux déchets naturels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination de deux colorants acides : le jaune bémacide et le bleu bémacide, à partir de solutions aqueuses synthétiques à l'aide de quatre matériaux déchets d'origine agricole : la peau d'orange (variétés : clémentine et thomson navel), la peau de grenade et les pédicelles de dattes. Ces colorants acides sont utilisés dans la Soitex de Tlemcen et posent des problèmes quant à leur élimination. Concernant les matériaux déchets, ils existent localement en quantité importantes souvent non valorisées. L'approche utilisée est l'étude cinétique et d'équilibre de sorption de chacun des colorants testés par chaque matériau déchet, en mode batch. L'influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de sorption a été étudiée. Deux modèles simples et disponibles dans la littérature : modèles de Langmuir et de Freundlich, ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'équilibre de sorption ainsi obtenues.

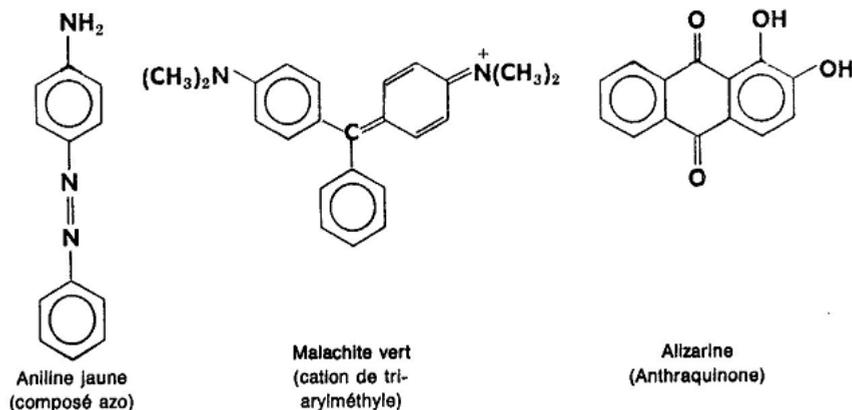
Chapitre 1

Les colorants et la pollution d'eau

I / Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [4]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [5].

Exemples de structures de colorants :



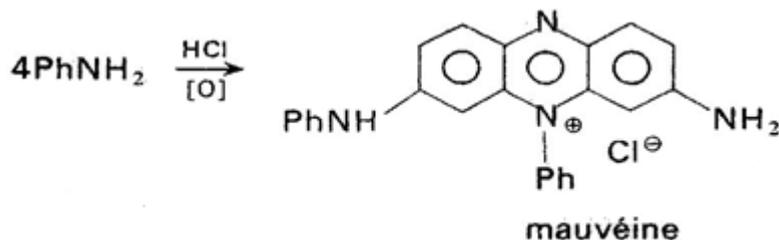
Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [6].

I.1- Historique

Certains des composés colorés que l'on rencontre chez les végétaux et parfois chez les animaux, ont servi pendant fort longtemps à teindre les étoffes. Les secrets de leurs fabrications étaient jalousement gardés et quelques uns d'entre eux étaient si rares que leur usage était réservé aux hauts personnages, comme la pourpre antique, dont le nom finit par figurer dans les titres des familles impériales de Byzance. En effet, les membres de ces familles étaient appelés porphyrogénètes, c'est-à-dire dans la pourpre [7].

Le nombre des composés colorés naturels qui peuvent effectivement servir de matières colorantes est plus faible, en teignant des étoffes de façon prolongée. L'ingéniosité des chimistes a pu de très bonne heure élargir de façon fantastique le nombre de matières colorantes dont peut disposer le teinturier et la production industrielle de ces composés peut être considérée comme le début de la deuxième révolution industrielle, la révolution chimique [7].

Le premier colorant synthétique utilisé résulte d'une expérience faite par PERKIN dans son extrême jeunesse (il avait 18 ans!). Tirant argument d'une similitude de formule brute entre l'allyltoluidine et la quinine, PERKIN tente en 1856 d'oxyder l'allyltoluidine impure dont il dispose et obtient la mauvéine. Il se rend rapidement compte que c'est en réalité l'aniline qu'il a oxydé, et la mauvéine est le premier «colorant d'aniline» utilisé dans l'industrie textile [7].



I.2- Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [8]. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [9]. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice [10]. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyle ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule [10]. La molécule qui les contient devient chromogène [9]. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome» [9]. Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH , SO_3 , OH) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2) [11]. Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant [10].

I.3- Classification des colorants

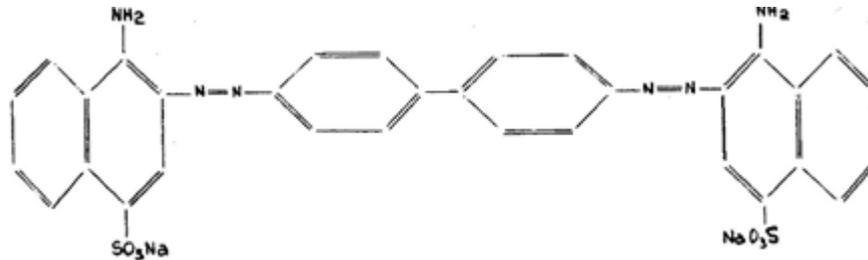
Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [12]:

- *Origine naturelle* :
 - a) végétale : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,...
 - b) animale : cochenille, kernès, pourpre,...
 - c) minérale : oxyde de fer, bleu de prusse, graphite,
- *Origine synthétique* :

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [8]. Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage [7]. Se sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants. Ainsi, on distingue trois types de colorants :

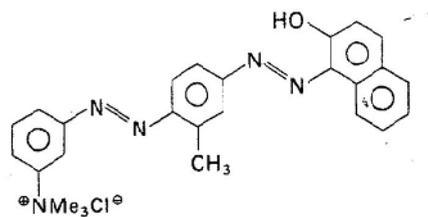
I.3.1- Les colorants solubles dans l'eau : Dans cette classe de colorants, on a plusieurs sous classes :

- a) **Les colorants acides :** Comme leur nom l'indique, se sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H^- et COOH) [8]. Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [12]. Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le rouge congo [8].

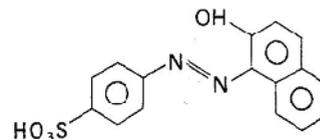


Formule développée du rouge congo

- b) **Les colorants directs ou substantifs :** Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes [12]. Malheureusement, ces colorants ne sont pas toujours très solidement fixés sur le coton, pour résoudre ce problème, un traitement de solidification est nécessaire [8]. Comme exemples, on peut citer le rouge janus [7] et l'orangé II [7] dont les structures sont les suivantes :

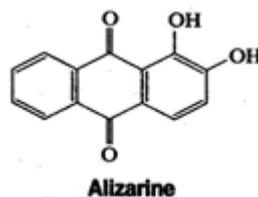


Rouge janus



Orangé II

- c) **Les colorants mordonnables :** On aide souvent la fixation du colorant en le complexant avec un cation comme Al^{3+} , Cr^{3+} , qui sert de liant avec la fibre. Les hydroxydes métalliques correspondant sont appelés mordants, d'où le nom de colorants mordonnables. Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alizarine [7] dont la structure est la suivante :

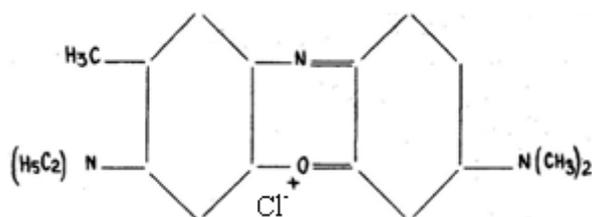


Alizarine

Les colorants « au chrome » constituent une famille particulière des colorants mordonnables, ce type de colorants présente la propriété particulière de se combiner

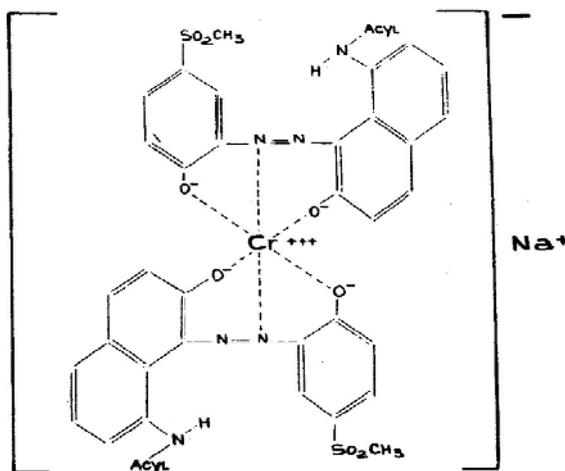
avec le chrome pour former des laques insolubles. Du fait que certaines fibres : laine, soie, ont la propriété de retenir énergétiquement le chrome, on obtient par ce moyen des teintures très solides. La fixation initiale de chrome se nomme « mordantage » [12].

- d) **Les colorants basiques** : Leur appellation découle de leur nature chimique : ce sont des bases. Les groupements basiques peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres animales. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques. Bien que ces colorants n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces dernières avec des « tannins », on peut obtenir une teinture assez solide [12]. Comme exemple de colorants basiques fournissant des teintes très brillantes, on peut citer le Bleu Capri [8] dont la structure est la suivante :



Bleu Capri

- e) **Les colorants métallifères** : Dans ce cas, l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve donc simplifiée puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant [8]. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et à l'eau [13]. Comme exemple, on peut citer le gris Irgalane BL [8] dont la structure est la suivante :

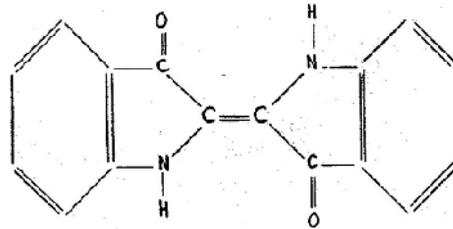


Le gris Irgalane BL

I.3.2- Les colorants insolubles dans l'eau

Dans le but d'effectuer la teinture sur les fibres d'acétates de cellulose, il a donc fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau, car la molécule d'acétate est assez hydrophobe [8].

a) **Les colorants de cuve** : Ce sont les colorants les plus anciennement connus, leur emploi se base sur une technique particulière de teinture. Dans un premier temps, la matière colorante est ramenée à l'état de produit incolore (leuco-dérivé), par réduction. Cette opération se réalise en milieu alcalin dans une cuve, ce qui explique la désignation de ces colorants. Le dérivé incolore caractérisé par sa solubilité en réducteur, présente une grande affinité pour les fibres textiles. Lorsque celles-ci sont imprégnées, elles sont abandonnées à l'air, et l'euco-dérivé se réoxyde lentement. Le colorant est donc régénéré, mais entre temps il est emprisonné au sein de la fibre et il devient insoluble. Les teintures obtenues sont très solides. L'indigo est un colorant de cuve le plus connu depuis longtemps [8,13], et dont la structure est la suivante :



Indigo

Les colorants de cuve [12] sont souvent subdivisés en :

a-1) *Indigoïdes* : Ce groupe doit son nom à l'indigo. Tous les indigoïdes présentent la même disposition de groupement d'atomes entre deux noyaux hétérocycliques.

a-2) *Anthraquinoniques* : Dérivé d'un hydrocarbure (l'anthracène constitué de trois noyaux benzéniques accolés), c'est le plus important sous groupe de colorants de cuve.

a-3) *Au soufre* : Même principe de préparation : action du soufre ou du sulfure de sodium sur diverses molécules organiques, d'où leur nom d'origine.

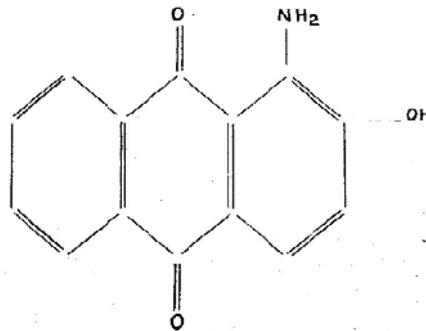
a-4) *phtalocyanines* : Assimilables aux colorants de cuve, ils s'en différencient par leur application en milieu neutre.

b) **Les colorants azoïques insolubles** : Appelés aussi les colorants développables ou colorants naphthol-base, ils sont faits par une réaction chimique entre un constituant déjà fixé sur la fibre et un constituant dissous dans une solution [7,8]. Primitivement, le processus de formation se décompose en deux parties [12] :

- Imprégnation de la fibre par un phénol ou une amine suivie d'un bain dans un composé diazoïque aromatique « le diazo ».
- Par une réaction nommée copulation, le phénol et le diazo ou l'amine et le diazo se lient entre eux pour former un colorant insoluble, le colorant azoïque.

c) **Les colorants formés par oxydation** : Certains corps tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation (traitement à l'eau oxygénée par exemple) des produits quinoniques colorés. Le plus connu est le « noir d'aniline » [12].

d) **Les colorants platosolubles** : Appelés encore colorants dispersés, ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes, c'est-à-dire n'ayant aucune affinité pour l'eau (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres) [8-12]. A titre d'exemple, on peut citer le 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone dont la structure est la suivante :

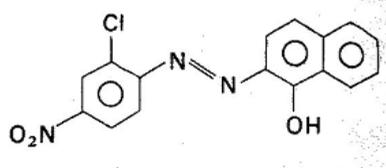


1-amino-2-hydroxy-anthraquinone

e) **Les colorants réactifs** : C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de la découverte de produits intermédiaires obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, susceptibles de former des combinaisons stables avec la cellulose et pouvant être utilisés comme matières colorantes. C'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [12].

I.3.3- Les colorants pigmentaires

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. A la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliqués sur leur surface. La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple : une résine synthétique. Ces pigments peuvent également être dispersés au sein de la masse filable (par exemple un collodion d'acétate). La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre, est particulièrement solide [8]. Le rouge permanent R est un exemple de tels colorants [7], dont la structure est la suivante :



Rouge permanent R

I.4- Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques unes essentielles [14]:

- 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 précolorations 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.5- Aspect toxicologique

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

I.5.1- Toxicité sur la santé humaine : Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [15]. En effet, des chercheurs [16] 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 [15].

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) [16].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [16]. 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 [17].

D'autres recherches [18] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purpura, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [19]. 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 [16].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [16].

I.5.2- Toxicité sur les milieux aquatiques : Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [20].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [21].

- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO₅ et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [22].

I.5.3- Toxicité sur les poissons : Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme.

Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL₅₀ supérieures à 1 mg/l, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane[23]. Le colorant noir de luxanthol G utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/l [21]. Par contre, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à 100 mg/l [24].

II- Le procédé de la teinture

De tout temps, l'homme a cherché à donner, par « teinture », des couleurs aux tissus dont il se vêt, ou dont il décore son habitation, en utilisant des matières colorantes [25].

II.1- Définition de la teinture

La teinture est un procédé qui implique une interaction entre le colorant et la fibre et le résultat dépend de cette combinaison. Une substance possédant une belle couleur ne peut être utilisée que si elle colore irréversiblement le tissu. Les qualités les plus recherchées par le consommateur sont la beauté de la couleur, la stabilité ou l'inaltérabilité au lavage, à l'oxydation de l'air, à la transpiration à la lumière vive [4].

II.2- Mécanisme de la teinture

En principe, la teinture s'effectue par trempage du textile dans une solution de colorant [19]. La teinture semble alors s'opérer en deux temps [8]:

-Dans une première phase, il se produit la migration du colorant qui passe du milieu liquide sur la fibre. Deux cas peuvent alors se présenter. Si le colorant possède une grande affinité pour la macromolécule textile, il a tendance à rester à sa surface. C'est ce qui se produit en particulier avec les colorants réactifs. Ce mécanisme correspond à une véritable réaction chimique. Si la fibre se gonfle dans l'eau qui pénètre dans les régions amorphes, il se forme des canaux de pénétration dans lesquels progressent les molécules de colorant, à condition qu'elles ne soient pas trop grosses. Ces molécules sont ainsi emprisonnées au sein des fibres, sur lesquelles elles se fixent grâce à des interactions entre les groupes fonctionnels du colorant et les groupes actifs des macromolécules. Ces interactions sont de même nature que celles qui assurent la cohésion entre les molécules de textiles :

- Liaison hydrogène
- Force de Van Der Waals

➤ Attraction électrostatique

Il faut noter également que les phénomènes d'adsorption et d'absorption n'assurent souvent par eux-mêmes une parfaite uniformité de la teinture. Les teinturiers opèrent alors en présence d'adjuvants connus sous le nom d'agent d'unisson, qui facilitent en particulier la migration des colorants au sein des fibres [8].

II.3- Les paramètres influant la teinture

Le procédé de teinture est déterminé par le type de tissu et le colorant, mais un certain nombre de facteurs contribuent au résultat final. La concentration du colorant, la présence d'électrolytes et la température sont des paramètres importants dans les bains. Le degré de l'humidité et le gonflement de la fibre, le temps d'immersion et l'addition de composés tensio-actifs sont d'autres paramètres pouvant affecter le résultat. A cause de ce grand nombre de facteurs pouvant varier et des interactions compliquées existants entre la fibre et le colorant, la teinture des textiles relève d'une pratique très empirique nécessitant de la dextérité et une longue expérience [4].

II.4- Les qualités d'une teinture

Les qualités d'une teinture sont l'uniformité et la solidité (au lavage, à la lumière,...) qui dépendent étroitement du soin apporté pour la faire. On peut cependant dire que plus le colorant sera adapté à la fibre et plus la teinture sera bonne [9].

III- Traitements des effluents colorés

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [26].

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [27]:

- Physique
 - Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
 - Adsorption (sur charbon actif),
 - Osmose inverse, filtration,
 - Incinération.

- Chimique
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂),
 - Réduction (Na₂S₂O₄),
 - Méthode complexométrique,
 - Résine échangeuse d'ions.

- Biologique
 - Traitement aérobie,
 - Traitement anaérobie.

Le Tableau I.1 suivant présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants [26].

Tableau I.1 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients [26].

| 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 Réactifs de Fenton Chloration | -Traitement de gros volumes -Diminution nette de la chloration -Décoloration rapide et efficace -Opération simple -oxydant puissant | - Investissement et coût de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus -Coût élevé -Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous produits de chloration (cancérogènes) |

| | | | |
|-----------------------------|---------------------------------|--|--|
| Réduction chimique | Chlorure d'étains, hydrosulfite | -Décoloration efficace des azoïques | -Formation d'amines aromatiques -Dégradation incomplète |
| 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 |

Actuellement les recherches s'orientent vers de nouveaux procédés à faible coût, utilisant de nouveaux matériaux d'origine biologique tels que les déchets agricoles, forestiers, microorganismes etc.....

IV- Adsorption

IV.1- Définition : C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à 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 tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [6]. La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante :



IV.2- Causes et types d'adsorption

- **Physisorption :** Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à de basses températures et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [1].

- **Chimisorption** : Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées.

IV.3- Les isothermes d'adsorption

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide (C_e) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques [28].

a) Isotherme de Freundlich : Ce modèle [29] postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique.

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (1)$$

avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (2)$$

b) Isotherme de Langmuir : Selon ce modèle [30], la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées). L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

avec q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

IV-4 : Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physico-chimiques 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...) [15].

V- Les déchets

V.1- Généralités

Selon la définition adaptée dans les conventions internationales, un déchet est une substance ou un objet dont le détenteur veut se débarrasser, ou dont il a l'obligation de se défaire en vertu des dispositions en vigueur [31]. Les déchets peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse, produits par les activités humaines notamment industrielles et/ou les phénomènes naturels (épuration volcanique, inondation, etc...). En général, ils sont classés en fonction de différents critères comme leur provenance, leur composition et leur toxicité [32]. Actuellement, les déchets solides sont soit incinérés, soit traités et recyclés, soit mis en décharge après leur inertage. Pour les effluents liquides et gazeux, différents traitements physico-chimiques et/ou biologiques, ont été développés dans le cadre de leur dépollution afin de se conformer aux réglementations en vigueur [32].

V.2-Les déchets forestiers et agricoles

La mécanisation a permis d'augmenter les récoltes et par conséquent la qualité des déchets d'origine végétale. Cependant, la nature et l'homme ont développé différentes voies pour leur transformation, leur décomposition et leur valorisation. D'autre part, l'évolution démographique de l'humanité a provoqué une augmentation exponentielle des besoins alimentaires entraînant l'essor des industries agroalimentaires. Ces dernières engendrent de nouveaux types de déchets. Il s'agit des produits résultant de la transformation des matières premières en alimentation humaine. Dans le passé, les volumes produits n'étaient pas considérables et avaient un impact négligeable sur l'environnement. Actuellement, ces déchets sont produits de façon importante dans des espaces restreints et constituent de ce fait un danger potentiel pour l'écosystème [32].

V.3- Valorisation des déchets forestiers et agricoles

Les déchets forestiers et agricoles constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs [33] ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. D'une façon générale, les résidus agricoles et agro-alimentaires sont utilisés pour l'alimentation animale voire humaine, comme amendement organique, comme source d'énergie, comme matériaux de constitution, etc. Cependant, il faut souligner qu'une grande partie de ces déchets n'est pas valorisée et souvent est abandonnée ou incinérée à l'air libre. Il semble donc intéressant de trouver de nouvelles voies pour promouvoir ces matériaux [32].

V.4- Aspect environnemental des déchets agricoles

La course à la productivité entraîne la pollution de l'environnement par les nitrates, les pesticides, etc. En effet, les déchets agricoles sont riches en matières organiques et leur rejet peut favoriser l'eutrophisation des cours d'eaux. Ainsi, les taux en nitrates et en phosphore sont déterminants dans l'eau de consommation. Les déchets agricoles, notamment les déchets d'élevage, contiennent des quantités importantes d'azote et de phosphore, qui peuvent contaminer les nappes phréatiques par l'eau de drainage. De plus, ils peuvent aussi dégrader la qualité de l'eau en augmentant sa teneur en COT, DCO et DBO. Le sol peut aussi être contaminé par la présence de certains métaux lourds dans les déchets agricoles suite à l'emploi de composés organo-métalliques comme les pesticides, les insecticides, etc. Enfin, les odeurs nauséabondes constituent un problème pour les habitants proches de ces sources de déchets [34].

V.5- Composition chimique des déchets agricoles et forestiers

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc. Les composés minéraux (Ca, K, Mg, Na, Si, certains métaux lourds) représentent une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes. Les substances inorganiques constituent les cendres d'incinération. Du fait de la diversité des déchets des espèces végétales, il n'est pas possible de donner une composition chimique type pour les déchets végétaux [32].

Chapitre 2

Partie expérimentale

I- Introduction

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élimination de deux colorants acides : jaune Bemacid et bleu Bemacid en solutions aqueuses synthétiques par quatre matériaux déchets d'origine agricoles : peau d'orange (deux variétés : clémentine et Thomson navel), peau de grenade et pédicelles de dattes. L'approche utilisée a été la détermination des cinétiques et des équilibres de sorption en conditions batch.

II- Mesures de sécurité

Par mesure de précaution durant les expériences au laboratoire, il y a lieu de prendre certaines mesures de sécurité :

Tenue :

- ❖ Port obligatoire d'une blouse en coton ;
- ❖ La blouse doit être boutonnée, les cheveux attachés ;
- ❖ Utilisation de gants appropriés et de lunettes de protection si la manipulation le nécessite ;
- ❖ Le port des lentilles est vivement déconseillé.

Hygiène et sécurité :

- ❖ Interdiction de boire ou de manger ;
- ❖ Interdiction de fumer ou de téléphoner ;
- ❖ Interdiction de pipeter à la bouche des substances dangereuses ;
- ❖ Obligation de se laver les mains à la fin de chaque manipulation .

III- Produits et matériels utilisés

A) Produits utilisés : Pour la réalisation de ce travail, les colorants et les déchets naturels utilisés comme sorbants sont comme suit :

A.1 – Les colorants : On a utilisé deux colorants acides :

- Jaune Bemacid E-TL (Bezema, Suisse),
- Bleu Bemacid E-TL (Bezema, Suisse),

Ce sont des colorants industriels de synthèse destinés à la teinture des textiles chimiques de nature polyamide et qui nous ont été fournis par la SOITEX de Tlemcen.

Les colorants Bemacid ont été classés en groupes E, N ou F en fonction de leurs propriétés tinctoriales et de leurs solidités. Les colorants utilisés dans ce présent travail, appartiennent au groupe E qui se distingue par un niveau élevé de solidité à la lumière, un bon pouvoir de migration, un bon pouvoir couvrant les striures d'origine cinétique, une bonne combinabilité, un épuisement rapide même à basse température et une fixation rapide à la vapeur saturée [35].

A.1.1- Préparation des solutions

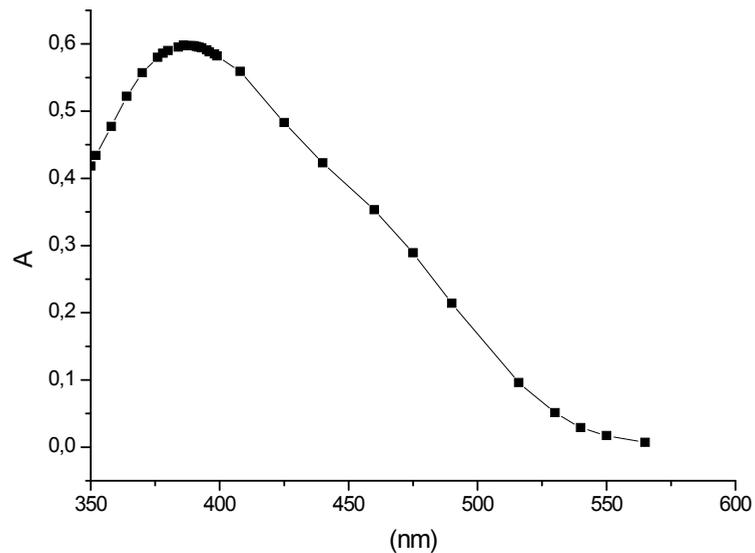
Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé des solutions mères en colorants d'un volume de 2 L à une concentration $C_0 = 1000$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 2g de colorant dans 2 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

A.1.2- Détermination de λ_{\max}

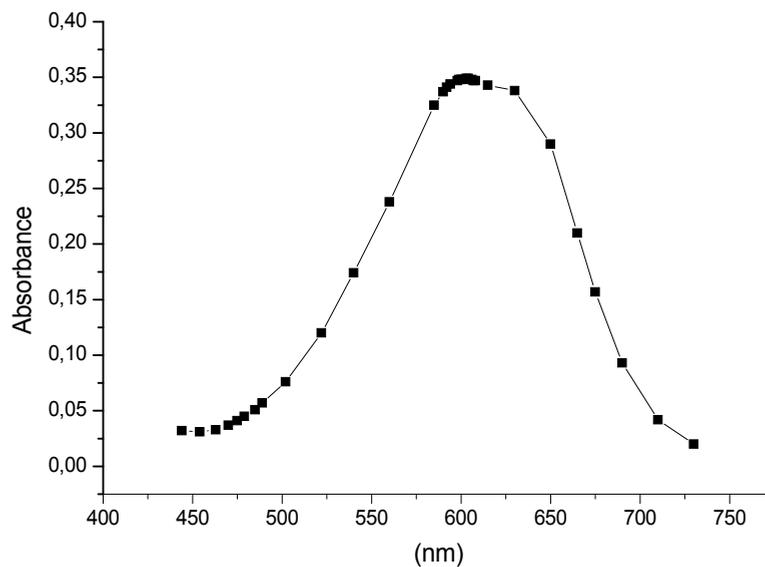
Pour chaque colorant, la mesure de λ_{\max} a été faite avec des solutions de concentrations 10 et 20 mg/L en colorant préparées par dilution à partir de sa solution mère ($C_0 = 1000$ mg/L) obtenue précédemment. Les résultats obtenus sont présentés respectivement sur la Figure II-1a,b et dans le Tableau II.1 suivants :

Tableau II.1 : Valeur de λ_{\max} des différents colorants utilisés.

| Colorant | Concentration (mg/L) | λ_{\max} (nm) |
|---------------|----------------------|-----------------------|
| Jaune Bemacid | 10 | 390 |
| | 20 | 390 |
| Bleu Bemacid | 10 | 604 |
| | 20 | 604 |



(a)



(b)

Figure II.1- Courbes Absorbance = f () pour les deux colorants testés :
 (a) jaune Bemacid, (b) bleu Bemacid.

Sur la base de ces résultats, on a établi les courbes d'étalonnage de l'appareil avec les deux colorants utilisés afin de déterminer les domaines de concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

A.1.3- Courbes d'étalonnage de l'appareil

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants variait entre 0 et 34 mg/L pour le jaune Bemacid et entre 0 et 65 mg/L pour le bleu Bemacid. A titre d'exemples, des valeurs absorbance = f (Concentration) sont présentés respectivement sur les Tableaux II.2 et 3 et sur les Figures II.2 et 3.

Tableau II.2: Valeurs d'absorbance = f (C) à $\lambda_{\max} = 390$ nm pour le jaune Bemacid.

| | | | | | | | | |
|------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C (mg/L) | 0 | 10 | 16 | 20 | 24 | 28 | 30 | 34 |
| Absorbance | 0 | 0.332 | 0.527 | 0.641 | 0.789 | 0.919 | 0.979 | 1.118 |

La courbe d'étalonnage : $Abs = 0.0017 + 0.0328 C$; $R^2 = 0.9997$

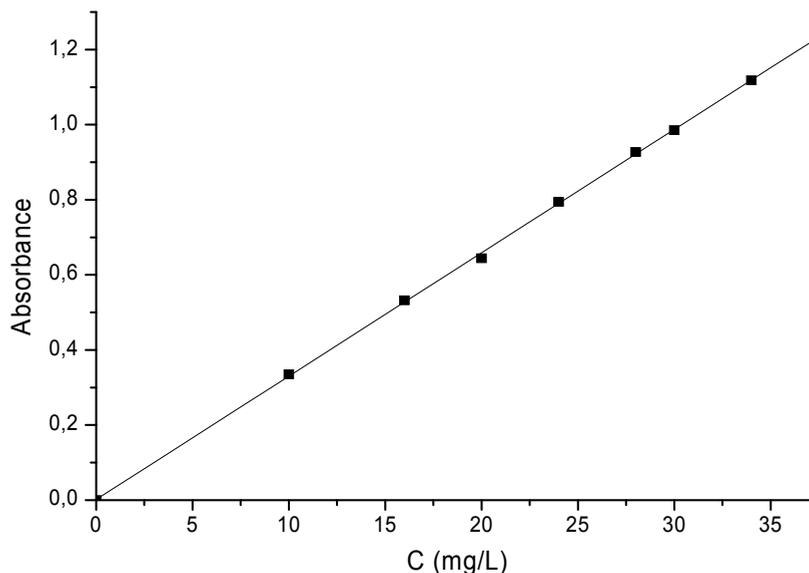


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le jaune Bemacid

Tableau II.3 : Valeurs d'absorbance = f (C) à $\lambda_{\max} = 604$ nm pour le bleu Bemacid.

| | | | | | | | | |
|------------|---|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| C (mg/L) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 65 |
| Absorbance | 0 | 0,183 | 0,34 | 0,512 | 0,665 | 0,827 | 0,98 | 1,054 |

La courbe d'étalonnage : $Abs = 0.0155 + 0.0162 C$; $R^2 = 0.9995$

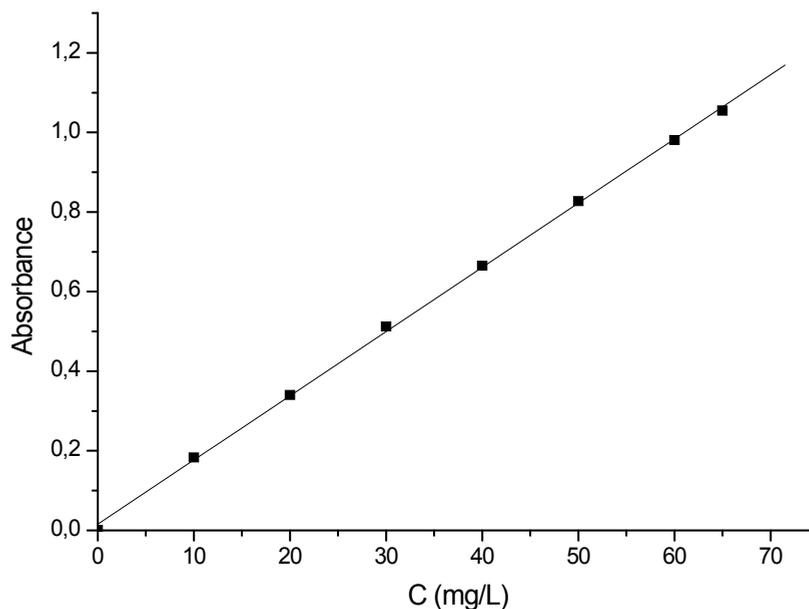


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le bleu Bemacid.

A.2 – Les déchets utilisés : Concernant le choix des déchets utilisés comme sorbants dans ce présent travail, on a pris en considération les deux paramètres suivants :

- La disponibilité locale de ses substances en grande quantité ;
- Notre curiosité ;

Ainsi, les déchets choisis et utilisés dans ce travail sont :

- Deux variétés différentes de la peau d'orange : la Clémentine et la Thomson ;
- La peau de grenade ;
- Les pédicelles de datte.

Le **Tableau II.4** présente certaines données sur les déchets utilisés [36, 37, 38].

| Déchets | Description | Plantes mère et variétés | Origine et culture | Utilisation |
|----------------------------|---|--|---|--|
| Peaux d'orange | Sous forme de coque, la façade extérieure est orange. La façade intérieure blanche/jaune. Elle contient des trous | Famille oranger (arbre) Compte plusieurs types | Répandue dans les régions chaudes. Température minimale en hiver : 2°C | Alimentation d'homme, animaux ; certains produits pharmaceutiques |
| Peaux de grenade | Sous forme de coque, la façade extérieure est rouge/marron. La façade intérieure jaune. Elle contient des petits trous. | Grenadier, arbrisseau d'environ 6 m, comporte deux variétés (pour la beauté des fleurs et pour les fruits) | Originaire d'Iran, cultivé en Asie occidentale et en Afrique du sud. | Alimentation d'homme, fins thérapeutiques, teindre la laine, remède contre le ver solitaire. |
| Pédicelles de datte | Sous forme de fibres longues de couleur jaune, contenant des petites coques marron. | Le palmier dattier, arbre rustique de la famille des palmacées. | S'adaptant dans les régions les plus arides du monde. | Alimentation humaine, industrie du papier, panification, l'ébénisterie traditionnelle, bois de chauffage, charpentes de bâtiments, combustible et dans l'alimentation des bétails. |

Ces déchets sont d'origine agricole, sous forme de solide et collectés en divers coins de la région de Tlemcen. Avant leur utilisation, tous ces déchets ont subi un même traitement préalable.

A.2.1 – Préparation des sorbants

Les matériaux utilisés ont subi un même traitement préalable. Après séchage au soleil à l'air libre et dans l'étuve à 80°C pendant quelques jours et découpage en petits morceaux, une certaine masse de chacun des déchets a été mise en contact avec l'eau de robinet pendant une durée assez suffisante pour que la couleur de la solution disparaisse, en changeant à chaque fois l'eau. Ensuite, ces matériaux ont été remis pour séchage de nouveau. Après séchage, ils ont été rincés avec l'eau distillée (2 litres) avec agitation à une vitesse de 400 tr/min pendant 4 heures à une température de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Ces conditions de traitement ont été choisies de manière arbitraire. Le pH de l'eau distillée a été mesuré en début et à la fin du traitement. Quand la durée du traitement était atteinte, et après filtration de la suspension, le sorbant a été lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat soit devenu transparent et son pH s'est stabilisé. Ensuite, on a fait sécher les sorbants dans l'étuve à une température de 85°C pendant 24 heures. Après séchage les sorbants ont été broyés à l'aide d'un mortier. Une analyse granulométrique des échantillons obtenus a été réalisée, et seulement la granulométrie 1.5-2 mm a été choisie pour la suite du travail.

B) Matériels utilisés

a) Appareillage électrique

- pH-mètre (Hanna instruments), modèle pH 20.pH 21, (Italie).
- Balance modèle Pioneer Ohaus, (Chine).
- Agitateur plaque chauffante, (Ika, laboratechnik, modèle D79219 (Allemagne).
- Etuve (Gallankaurp), modèle 82000(Allemagne).
- Mortier.
- Spectrophotomètre UV visible (Lange, Hach), modèle DR5000, (U.S.A)

b) Verrerie

- Bêchers (50, 100, 150, 600, 1000, 2000 ml),
- Eprouvettes (50, 100, 500 ml),
- Pipettes (1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 ml),
- Fioles (200, 250, 500, 1000, 2000 ml),
- Cristalliseur,
- Tubes à essais,

c) Autres accessoires

- Cuve,
- Poires,
- Thermomètre,
- Barreaux magnétiques,
- Pissette,

- Passoires,
- Spatule.

IV – Expériences de sorption des colorants

IV.1 – Variation du pH d'une eau distillée en contact avec les sorbants utilisés

Avant d'entamer la sorption proprement dite, on a déterminé l'évolution du pH d'une eau distillée en contact avec les différents matériaux étudiés. Pour cela, on a mélangé dans un bécher 500 ml d'eau distillée et 0.5 g de sorbant. L'ensemble a été agité à une température de 25 ± 1 °C et à une vitesse de 400 tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique. Le pH de l'eau distillée a été suivi en continu durant 24 heures.

IV.2 – Cinétique de sorption des colorants

Pour déterminer la cinétique de sorption des colorants par les sorbants, on a suivi les étapes suivantes :

Dans un bécher, on a mis en contact 2 L de solution contenant le colorant de concentration 100 mg/l avec 2 g de sorbant. Le mélange ainsi obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 400 tr/min et à une température de 25 ± 1 °C. L'évolution du pH de la solution au cours du phénomène de sorption a été suivie en continu et des prélèvements de solution ont été réalisés à des temps bien déterminés afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en colorant dans solution au cours du temps. Ces échantillons ont subi une dilution dans des fioles de 25 ml pour obtenir des concentrations vérifiant la loi de Beer-Lambert, ensuite, on les a dosés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde (λ_{max}) déjà déterminée précédemment. Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous a permis de déduire sa concentration et ainsi de déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V$$

q_t : la quantité fixée de colorant par gramme de sorbant (mg/g) au temps t.

C_0 : la concentration initiale en colorant (mg/l).

C_t : la concentration en colorant au cours du temps (mg/l).

V : volume de la solution utilisée (l).

m : la masse de sorbant utilisé (g).

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de sorption par chacun des sorbants, on a fait la même procédure que précédemment mais en utilisant deux concentrations en colorants : 50 et 300 mg/l, en plus de celle de 100 mg/L.

Le pH initial de la solution a été ajusté à la valeur 2.20 en utilisant HCl (1M) après détermination du pH_{pzc}.

IV.3-Détermination du point de charge nulle des sorbants

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) de chaque matériau a été déterminé par la méthode électrochimique citée par S.Altenor et al. [39]. Pour cela, on a placé 50 ml de solution de NaCl 0.01M dans des béchers fermés et on a ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0.1M. On a ajouté ensuite, à chaque bécher, 0.15 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous

agitation à température ambiante pendant 48 h, et enfin le pH final a été alors mesuré. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH final = f (pH initial) intercepte la ligne pH_{final} = pH_{initial}.

IV.4 – Equilibre de sorption des colorants

On a refait la même procédure que dans l'étude cinétique de sorption mais en utilisant diverses concentrations initiales en colorant dans la gamme 25-700 mg/L, et dont le pH initial a été ajusté à la valeur 2.20 en utilisant HCl (1M). On a mis dans une série d'erlenmeyers 200 ml de solution en colorant de concentration bien déterminée en contact avec 0,200 g de sorbant. Le pH initial des solutions a été mesuré, ensuite, on a couvert les erlenmeyers avec du papier aluminium et ont été mis dans un bain marie à une température de 25 ± 1 °C et sous une agitation de 400 tr/min pendant 24 heures. Cette durée d'agitation dépasse de loin les temps d'équilibre obtenus dans l'étude cinétique. A l'équilibre, on a mesuré le pH des solutions et on a prélevé des échantillons de solutions pour les analyser à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. La quantité de colorant sorbée à l'équilibre a été déterminée par différence entre les concentrations initiales et celles à l'équilibre.

IV.5 – Principe de la spectroscopie UV-visible

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée [37]. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon . l . C \quad (1)$$

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser.

ε : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l : épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression $\log \frac{I_0}{I}$ ainsi l'équation (1) devient comme suit :

$$A = \varepsilon . l . C \quad (2)$$

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière: elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé «domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage.

Chapitre III

Résultats et discussion

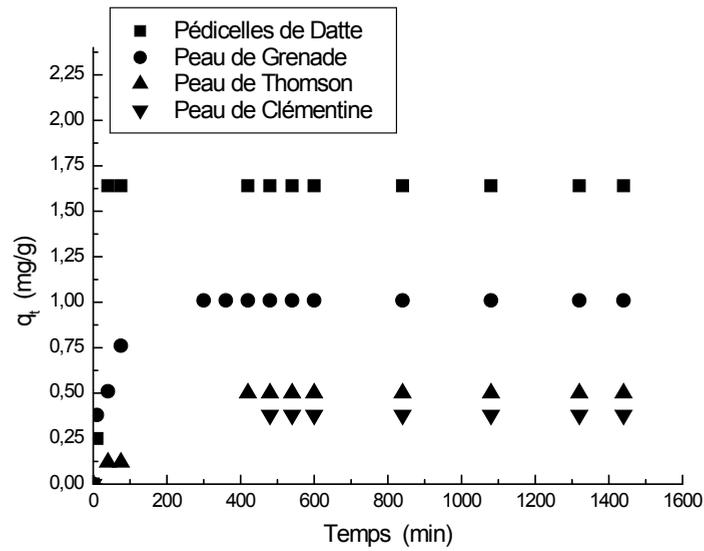
Chapitre III : Résultats et discussion

Avant d'étudier les équilibres de sorption des deux colorants acides par les quatre matériaux sorbants choisis, on a déterminé leurs cinétiques de sorption afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption.

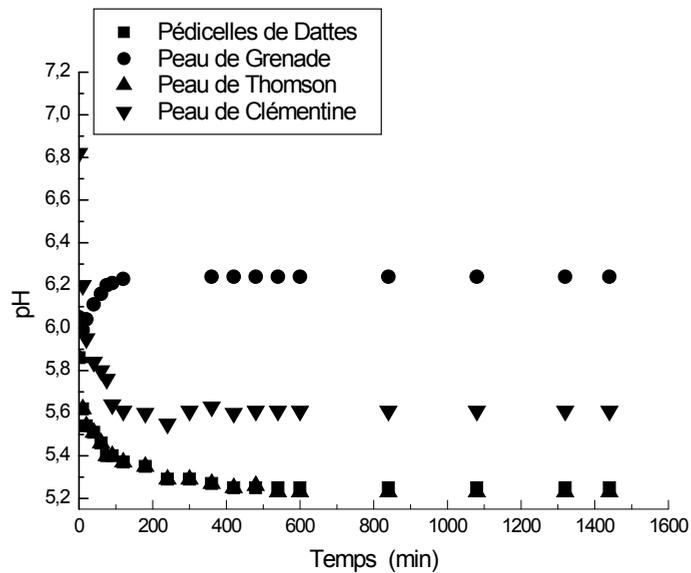
I – Cinétique de sorption de colorants

I.1 – Effet du temps de contact en milieu naturel

Les Figures III.1-2 représentent respectivement les cinétiques de sorption du jaune bemacid et du bleu bemacid par les quatre matériaux testés ici, à une concentration initiale de 100 mg/L et à pH initial naturel des solutions. Les courbes ainsi obtenues présentent une même allure caractérisée par une faible sorption de chacun des colorants pour les premiers temps de contact solution-sorbant pour atteindre enfin un état d'équilibre (voir Figures III.1-2a).

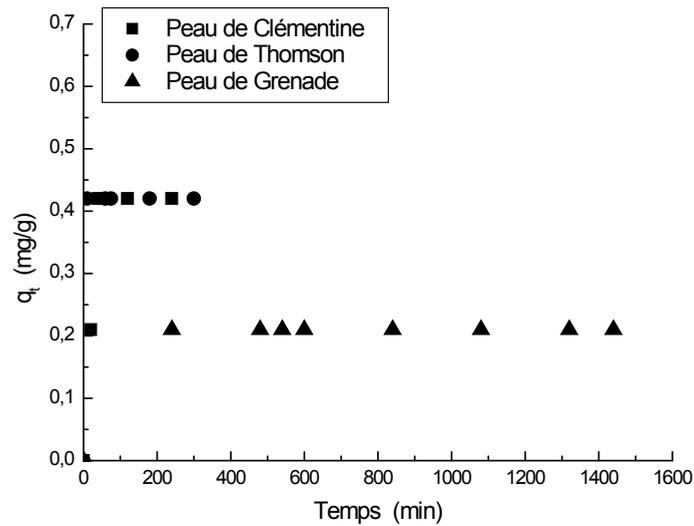


(a)

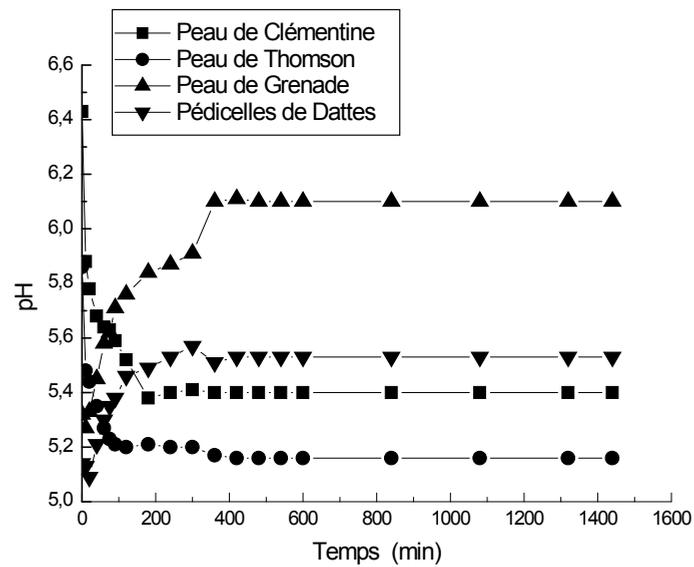


(b)

Figure III.1 : Cinétique de sorption du jaune Bemacid par différents matériaux sorbants. **(a)** $q_t = f(\text{temps})$; **(b)** $\text{pH} = f(\text{temps})$
 ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ g/L}$, granulométrie : $1.25 - 2 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400 \text{ tr/min}$)



(a)



(b)

Figure III.2: Cinétique de sorption du bleu Bemacid par différents matériaux sorbants. **(a)** $q_t = f(\text{temps})$; **(b)** $\text{pH} = f(\text{temps})$ ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ g/L}$, granulométrie : $1.25 - 2 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400 \text{ tr/min}$)

- **Jaune Bemacid :** D'après la Figure III-1a obtenue à pH initial naturel de la solution ($\text{pH}_0 = 5.86 - 6.82$), on remarque que les quantités fixées de colorant par les quatre

matériaux sorbants testés sont faibles indiquant leur faible affinité pour ce colorant. A l'équilibre, les quantités de colorant sorbé suivent l'ordre suivant : 1.64 mg/g (pédicelles de datte) > 1.01 mg/g (peau de grenade) > 0.50 mg/g (peau de Thomson) > 0.38 mg/g (peau de clémentine). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est variable dépendant du type de sorbant : 8 h (clémentine), 7 h (Thomson) et 5 h (grenade et datte). Comme le montre la Figure III-1b, à l'exception de la peau de grenade où on observe une augmentation dans la valeur du pH initial de la solution (pH_0 : 6.05 → 6.24), une diminution dans sa valeur est observée avec les trois autres sorbants testés : Thomson : 5.86 → 5.23, clémentine : 6.82 → 5.61 et datte : 5.86 → 5.25

- **Bleu Bemacid** : D'après la Figure III-2a obtenue aussi à pH initial naturel de la solution ($pH_0 = 5.14 - 6.43$), on remarque que les quantités fixées de colorant par les quatre matériaux sorbants testés sont faibles indiquant leur faible affinité pour ce colorant. A l'équilibre, les quantités de colorant sorbé suivent l'ordre suivant : 0.42 mg/g (peau de Thomson et clémentine) > 0.21 mg/g (peau de grenade). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est variable dépendant du type de sorbant : 4 h (grenade), 40 min (clémentine) et 10 min (Thomson). Comme le montre la figure III-2b, on observe une augmentation dans la valeur du pH initial de la solution respectivement pour la peau de grenade et les pédicelles de dattes: 5.32 → 6.10 et 5.14 → 5.53 , alors qu'une diminution dans sa valeur est observée avec les deux autres sorbants testés : clémentine 6.43 → 5.40 et Thomson 5.86 → 5.16.

Pour comprendre l'évolution du pH initial des solutions de colorant constatée durant le phénomène de sorption, on a aussi étudié l'évolution du pH d'une eau distillée en contact avec les divers sorbants étudiés.

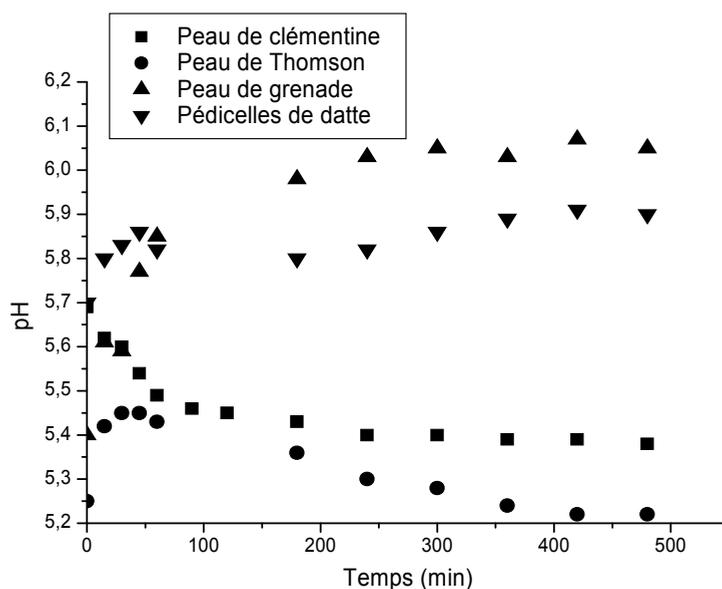


Figure III.3 : Evolution du pH d'une eau distillée en présence de matériaux sorbants. (m= 0.5 g/L, granulométrie : 1.25 – 2 mm, T = 25°C, N = 400 tr/min)

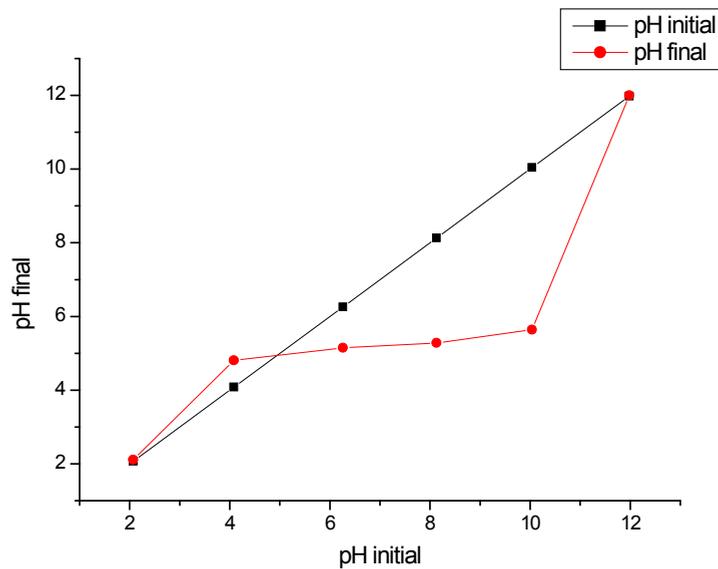
Comme le montre la Figure III-3, on observe deux tendances opposées : d'une part, une augmentation dans sa valeur en présence de la peau de grenade et les pédicelles de datte, et, d'autre part une diminution dans sa valeur en présence de la peau d'orange (les deux variétés testées). A l'heure actuelle, on ne peut pas s'aventurer dans l'explication de ce phénomène observé.

Dans ces conditions expérimentales utilisées (pH naturel de solution), les quantités très faibles en colorant sorbé par ces matériaux déchets testés, peuvent être expliquées par une possible répulsion entre l'anion de colorant en solution et les groupements chargés négativement présents sur leurs surfaces. Devant cette situation, on a été amené à déterminer la zone de pH pour laquelle la surface de ces matériaux devient chargée positivement pour une éventuelle interaction entre l'anion de ces colorants et les groupes chargés positivement, en déterminant le point de charge nulle pour chacun des matériaux sorbants testés.

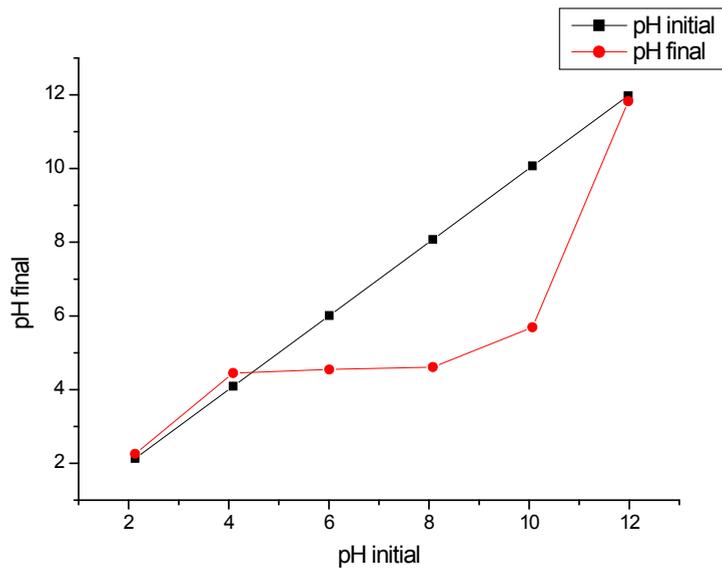
I.2 - Le point de charge nulle (pHpzc)

La charge de surface d'un matériau sorbant donné, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (**pHpzc**) (point of zero

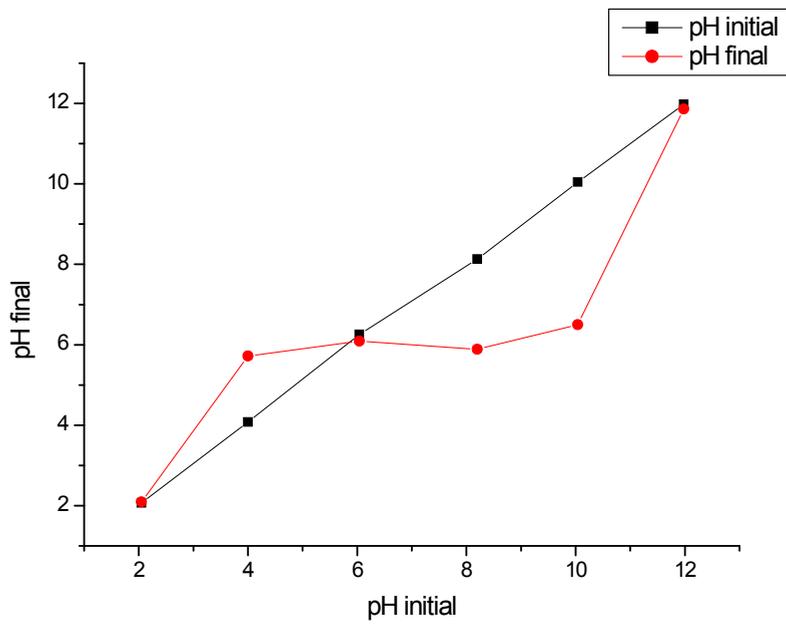
charge) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle : il caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au **pHpzc**, la charge de surface du matériau est globalement positive et à pH supérieur au **pHpzc**, elle est négative. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de sorption. Dans notre cas, les résultats obtenus des mesures de ce paramètre sont montrés sur la Figure III.4 et reportés sur le Tableau III-1.



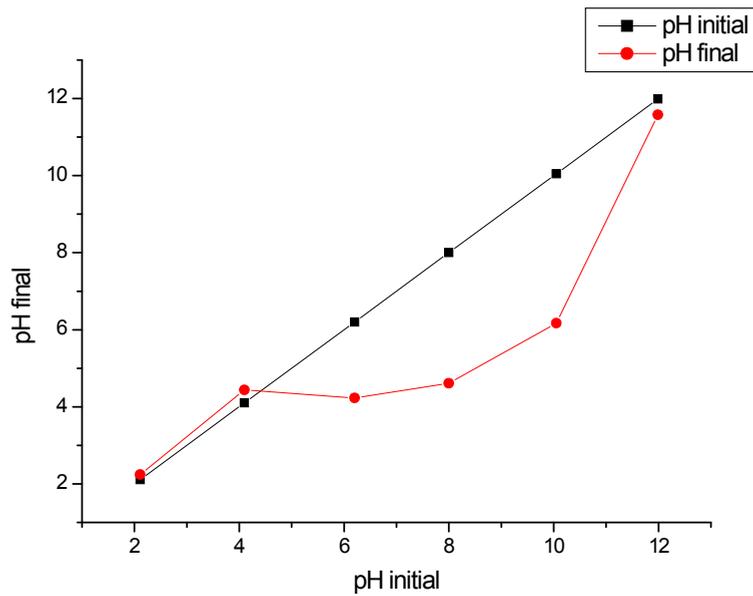
(a) Peau d'orange (variété clémentine)



(b) Peau d'orange (variété Thomson navel)



(c) Peau de grenade



(d) Pédicelles de datte

Figure III.4 : Courbes $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ pour la détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) des différents sorbants testés.

Tableau III.1 : Valeurs du pH_{pzc} des différents matériaux sorbants testés.

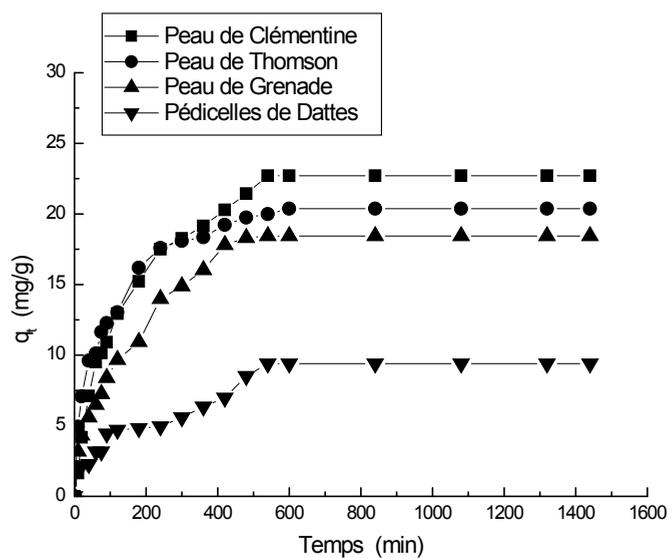
| | | | | | | |
|--|------|------|------|------|-------|-------|
| Peaux d'orange (variété clémentine) $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.96$ | | | | | | |
| pH initial | 2.07 | 4.08 | 6.16 | 8.13 | 10.04 | 11.98 |
| pH final | 2.11 | 4.81 | 5.15 | 5.28 | 5.64 | 12 |
| Peaux d'orange (variété Thomson navel) $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.43$ | | | | | | |
| pH initial | 2.13 | 4.09 | 6.01 | 8.08 | 10.07 | 11.98 |
| pH final | 2.26 | 4.45 | 4.55 | 4.61 | 5.69 | 11.83 |
| Peaux de grenade $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5.93$ | | | | | | |
| pH initial | 2.05 | 4.00 | 6.04 | 8.20 | 10.04 | 11.98 |
| pH final | 2.09 | 5.72 | 6.09 | 5.89 | 6.50 | 11.86 |
| Pédicelles de datte $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.43$ | | | | | | |
| pH initial | 2.11 | 4.10 | 6.20 | 8.00 | 10.05 | 11.99 |
| pH final | 2.24 | 4.44 | 4.23 | 4.61 | 6.17 | 11.58 |

Ayant déterminé les valeurs du pHPzc des différents matériaux testés, il s'avère que la charge de surface de ces matériaux est globalement positive pour des valeurs de pH de solution inférieures à celles du pHPzc situées dans la gamme 4.43-5.93 et dépendant du type de matériau considéré. Pour cela, on a décidé d'ajuster le pH initial des solutions en colorant à une valeur faible (milieu acide) de l'ordre de 2.20 choisie arbitrairement en tenant compte de la facilité de l'opération (pour éviter la zone sévère de pH pouvant conduire à des valeurs aléatoires).

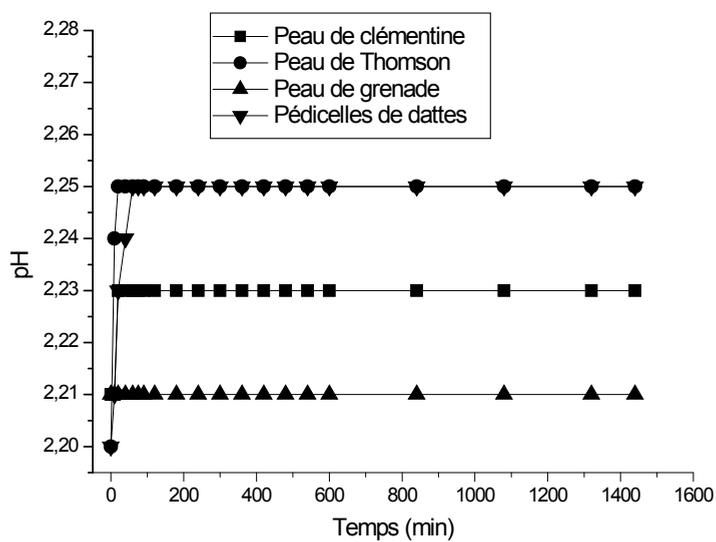
I.3- Cinétique de sorption de colorants en milieu acide

I.3.1 – Effet du temps de contact

Les figures III.5 et 6 représentent les cinétiques de sorption des deux colorants par les quatre matériaux choisis, à une concentration initiale de 100 mg/L et un pH initial ajusté à une valeur de: 2.20 ± 0.01 . Les courbes ainsi obtenues présentent une même allure caractérisée par une forte sorption de chacun des colorants pour les premiers temps de contact solution-sorbant qui s'atténue pour atteindre finalement un état d'équilibre (voir les Figures III.5 et 6a). . Ce phénomène peut être expliqué en premier lieu par l'existence des sites de sorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites de sorption moins accessibles avant d'atteindre un état d'équilibre.



(a)

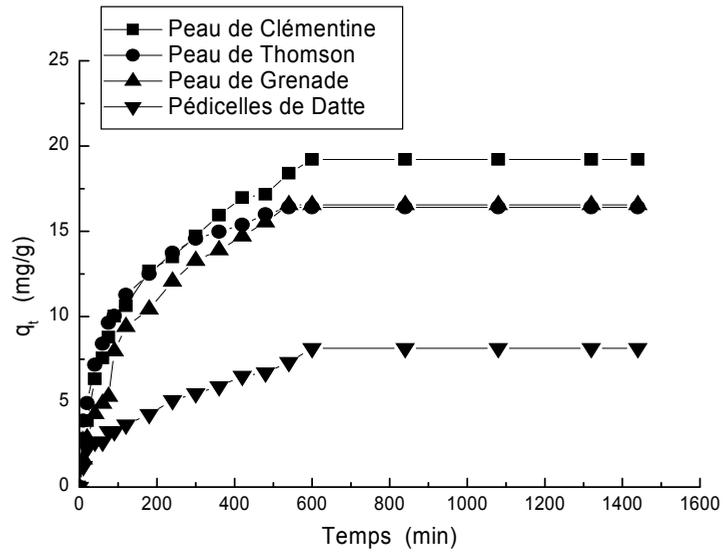


(b)

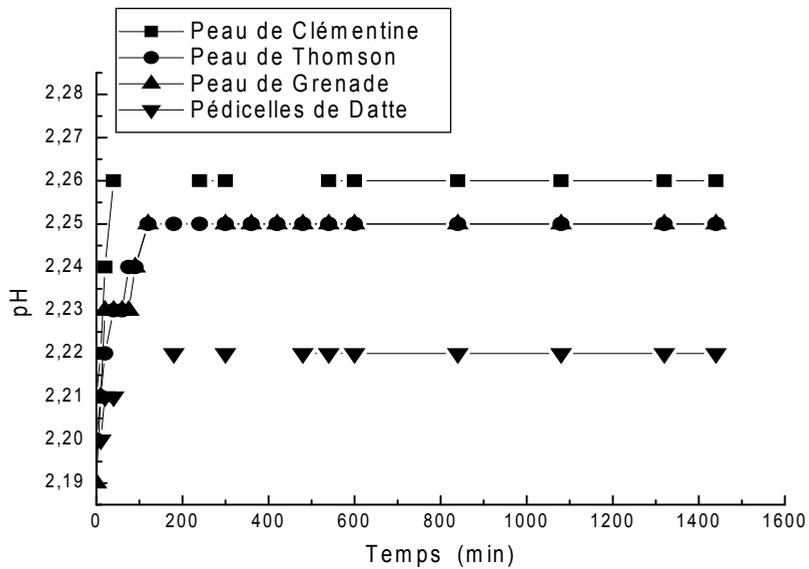
Figure III-5 : Cinétique de sorption du jaune bemacid par différents matériaux sorbants.

(a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$

($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ g/L}$, granulométrie : $1.25 - 2 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400 \text{ tr/min}$)



(a)



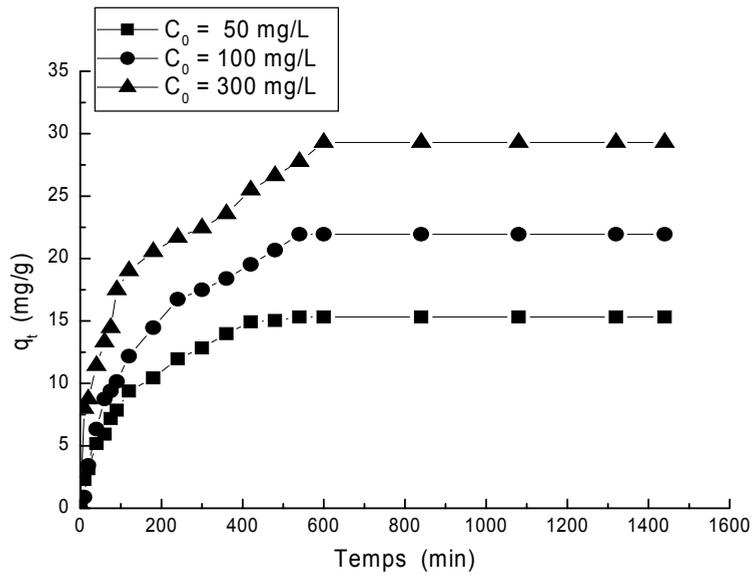
(b)

Figure III-6 : Cinétique de sorption du bleu bemacid par différents matériaux sorbants.
 (a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$
 ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ g/L}$, granulométrie : $1.25 - 2 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400 \text{ tr/min}$)

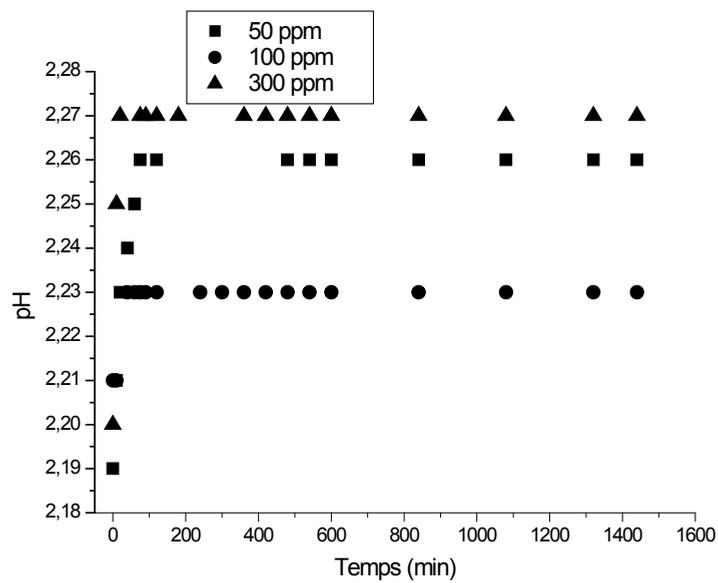
- **Jaune Bemacid** : Le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de sorption est environ 9 h quel que soit le sorbant utilisé. La quantité de colorant fixé à l'équilibre varie d'un sorbant à un autre : 22.70 mg/g (peau de clémentine), 20.37 mg/g (peaux de Thomson navel), 18.44 mg/g (peau de grenade) et 9.40 mg/g (pédicelles de datte). A l'exception de la peau de grenade pour laquelle le pH initial n'a pas varié au cours du phénomène de sorption, une augmentation dans sa valeur suivie d'un état stationnaire a été observée avec les autres sorbants utilisés.
- **Bleu Bemacid** : Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption du colorant par chacun des sorbants utilisés est environ 10 h. Les quantités de colorant fixé à l'équilibre sont comme suit : 19.21 mg/g (peau de clémentine), 16.40 mg/g (peau de Thomson navel), 16.55 mg/g (peaux de grenade) et 8.14 mg/g (pédicelles de datte). Concernant l'évolution du pH initial de la solution au cours du phénomène de sorption du colorant, on a aussi observé une augmentation dans sa valeur suivie d'un état stationnaire, avec tous les matériaux sorbants testés.

I.3.2 – Effet de la concentration initiale en colorant

Les figures III.7-14 représentent l'effet de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de sorption de chacun des colorants par les divers sorbants utilisés. Pour un sorbant donné, quel que soit le colorant étudié, la concentration initiale en colorant a un effet certain sur sa cinétique de sorption. Plus la concentration initiale en colorant augmente, plus la quantité de colorant sorbé à l'équilibre augmente. Quant au temps nécessaire d'équilibre, les tendances observées sur son évolution sont variables respectivement en fonction de la nature du colorant et du sorbant.

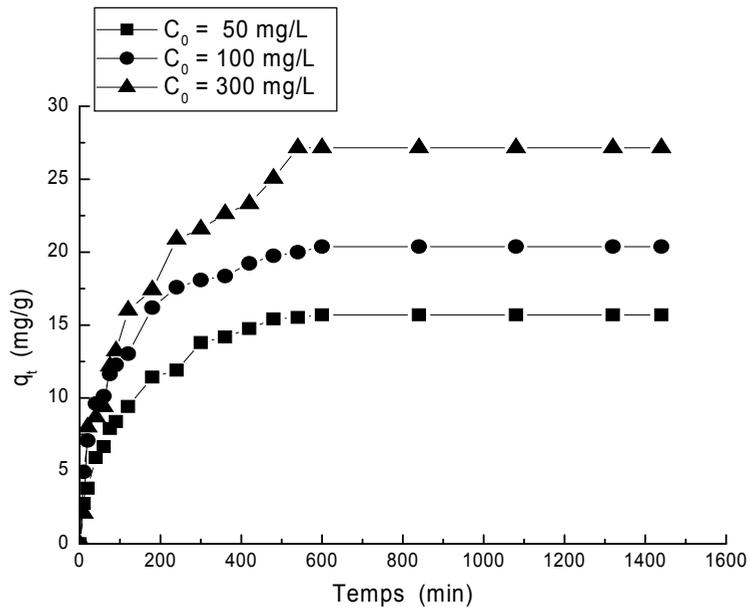


(a)

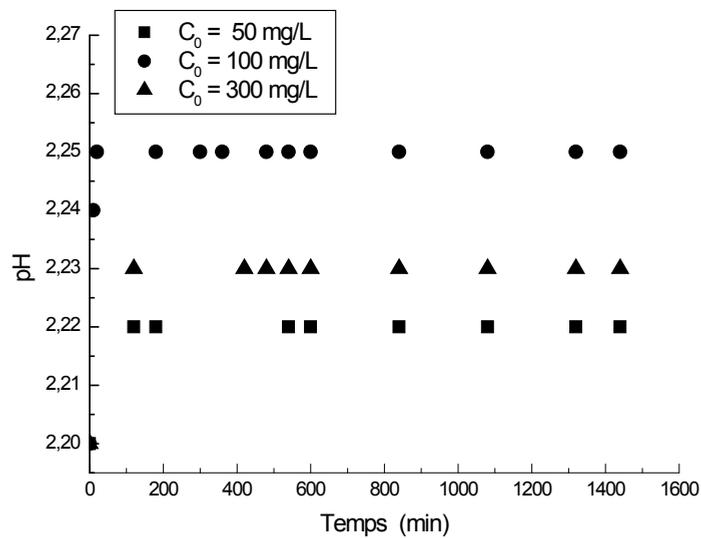


(b)

Figure III.7: Cinétique de sorption du jaune bismarck par la peau de clémentine :
 Effet de la concentration initiale en jaune bismarck.
 (a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$
 ($\text{pH}_0 = 2.20$, $m = 1$ g/L, granulométrie : 1.25 – 2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400$ tr/min)



(a)

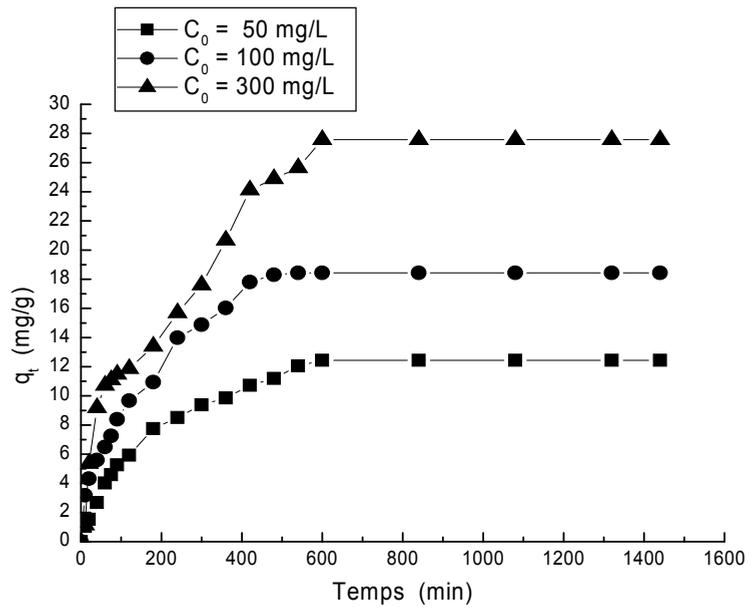


(b)

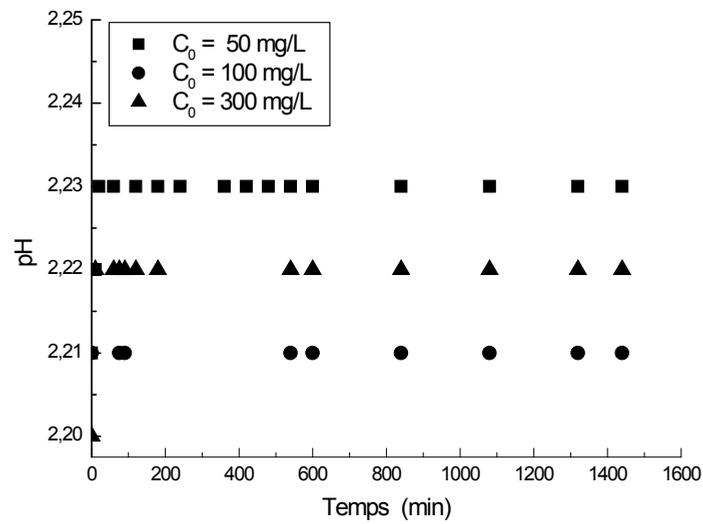
Figure III.8 : Cinétique de sorption du jaune bismarck par la peau de Thomson :
Effet de la concentration initiale en jaune bismarck.

(a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$

($\text{pH}_0 = 2.20$, $m = 1$ g/L, granulométrie : 1.25 – 2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400$ tr/min)



(a)

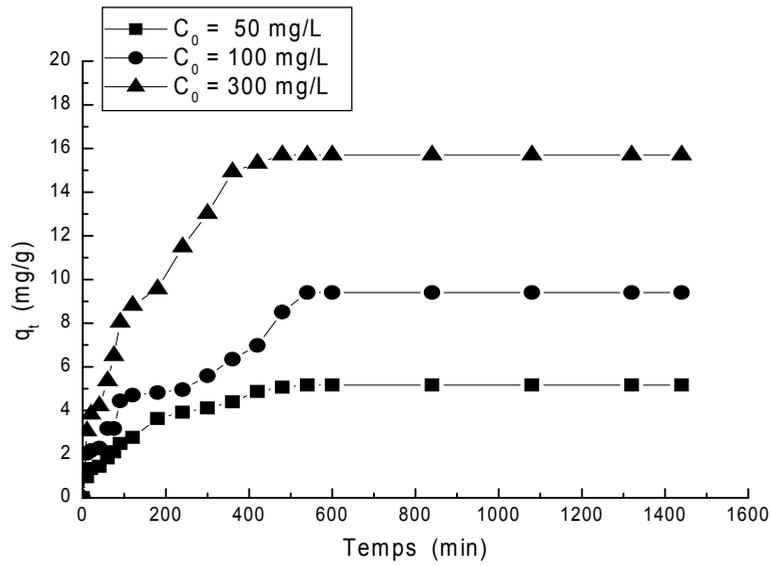


(b)

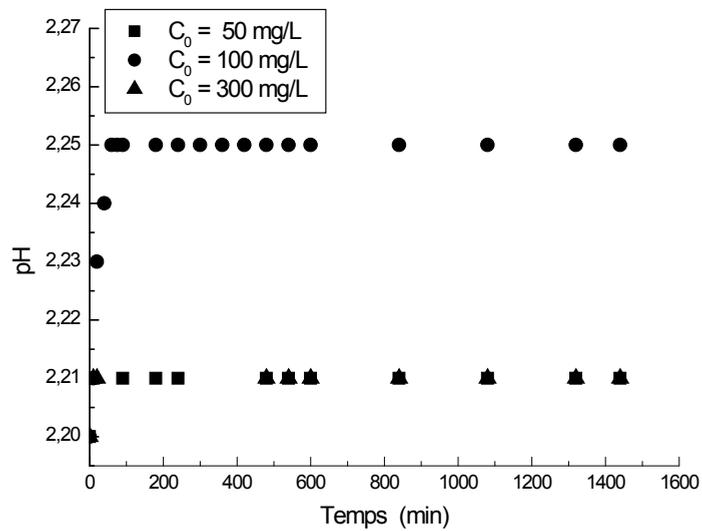
Figure III.9: Cinétique de sorption du jaune bismarck par la peau de grenade : Effet de la concentration initiale en jaune bismarck.

(a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$

($\text{pH}_0 = 2.20$, $m = 1$ g/L, granulométrie : 1.25 – 2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400$ tr/min)



(a)

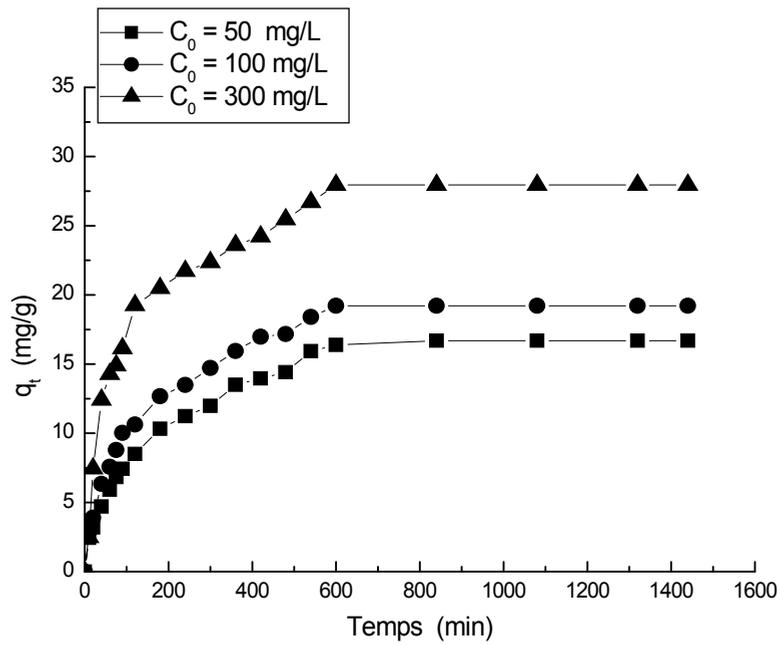


(b)

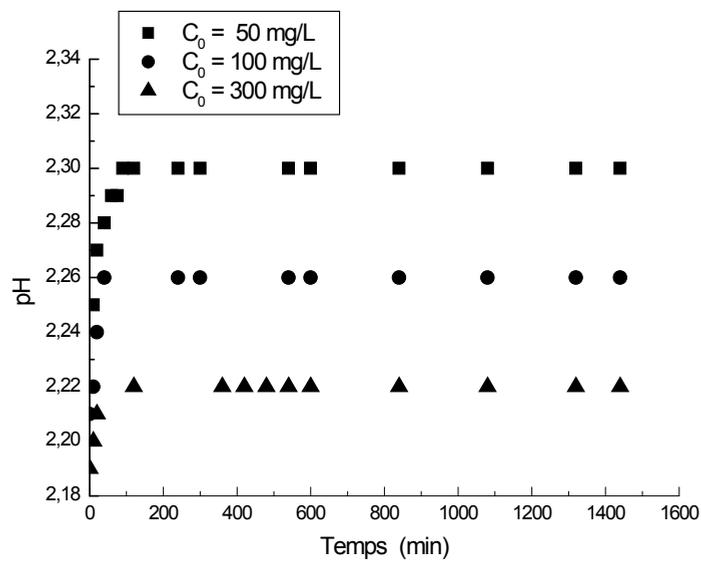
Figure III.10 : Cinétique de sorption du jaune benacid par les pédicelles de datte :
Effet de la concentration initiale en jaune benacid.

(a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$

($\text{pH}_0 = 2.20$, $m = 1$ g/L, granulométrie : 1.25 – 2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400$ tr/min)



(a)

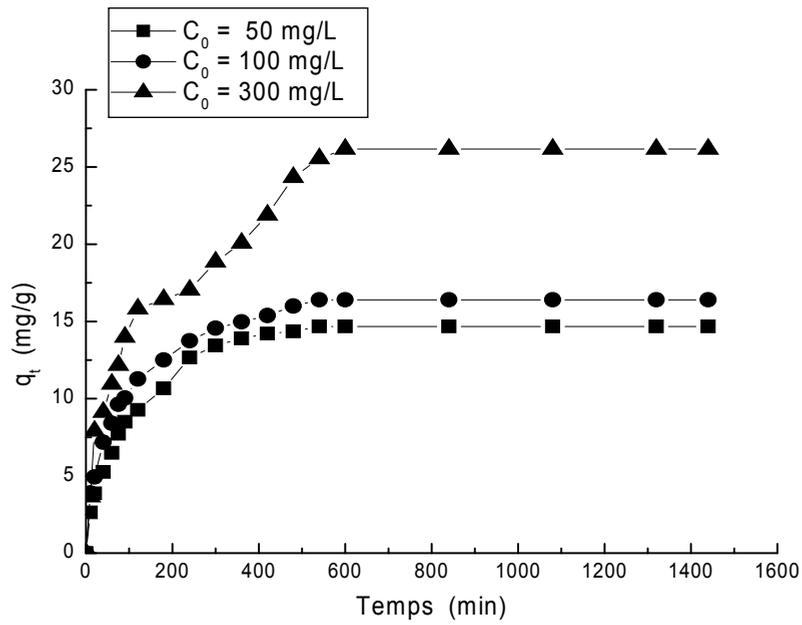


(b)

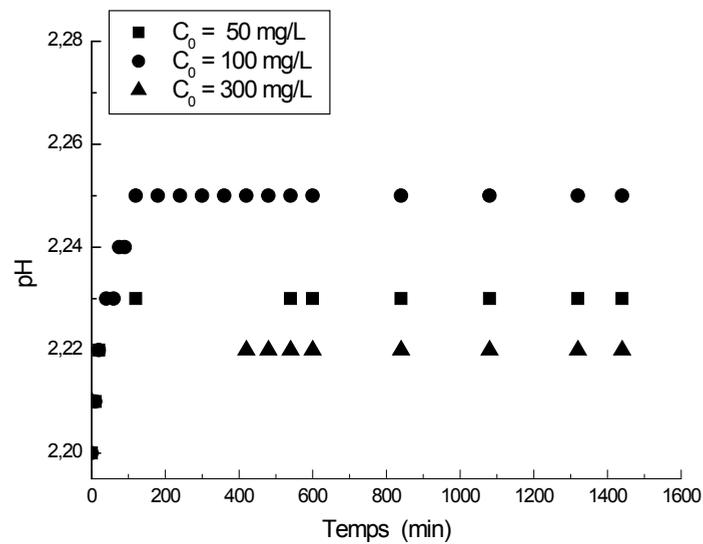
Figure III.11: Cinétique de sorption du bleu bemacid par la peau de clémentine :
Effet de la concentration initiale en bleu bemacide.

(a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$

($\text{pH}_0 = 2.20$, $m = 1$ g/L, granulométrie : 1.25 – 2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400$ tr/min)



(a)

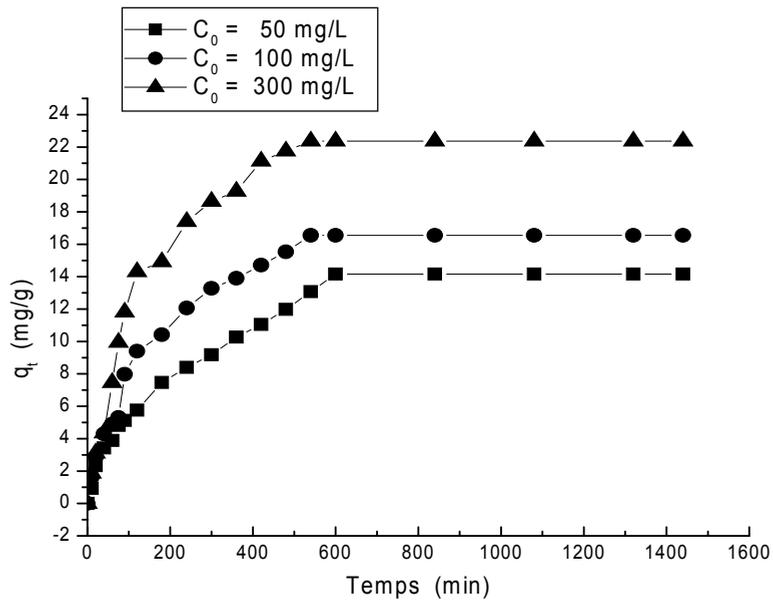


(b)

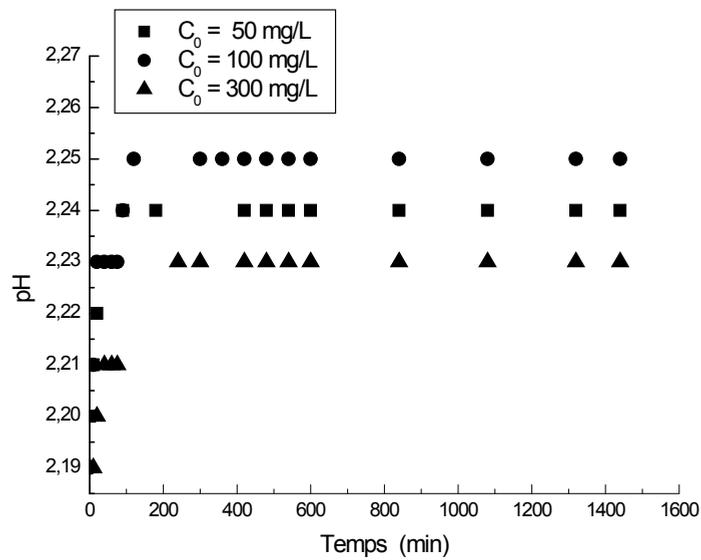
Figure III.12 : Cinétique de sorption du bleu bemacid par la peau de Thomson :
Effet de la concentration initiale en bleu bemacid.

(a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$

($\text{pH}_0 = 2.20$, $m = 1$ g/L, granulométrie : 1.25 – 2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400$ tr/min)



(a)

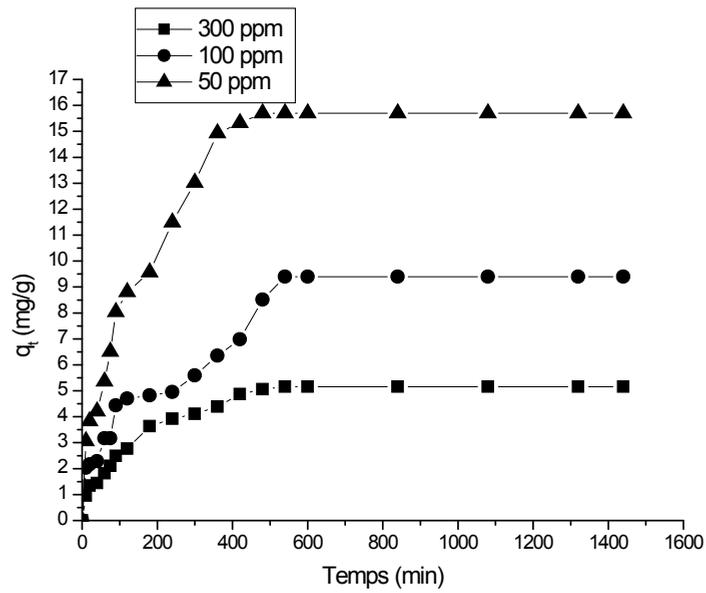


(b)

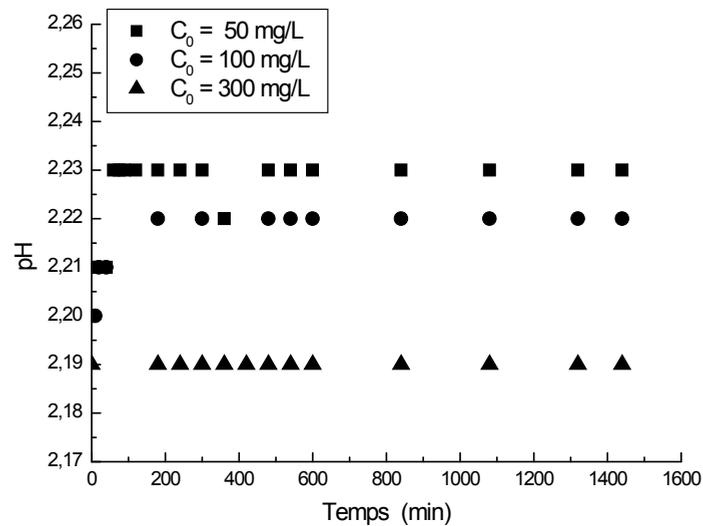
Figure III.13 : Cinétique de sorption du bleu bismarck par la peau de grenade :
Effet de la concentration initiale en bleu bismarck.

(a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$

($\text{pH}_0 = 2.20$, $m = 1$ g/L, granulométrie : 1.25 – 2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400$ tr/min)



(a)



(b)

Figure III.14 : Cinétique de sorption du bleu bemacid par les pédicelles de datte :
Effet de la concentration initiale en bleu bemacid.

(a) $q_t = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$

($\text{pH}_0 = 2.20$, $m = 1$ g/L, granulométrie : 1.25 – 2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, $N = 400$ tr/min)

I.3.2.1– Jaune Bemacid (voir Figures III.7-10)

– **Peaux d’oranges (variété clémentine)** : Le temps d’équilibre est presque constant 10 h quelle que soit la concentration initiale en colorant. La quantité en colorant fixée à l’équilibre augmente avec la concentration initiale : 15.32 mg/g (50 mg/L) et 29.30 mg/g (300 mg/L).

– **Peaux d’oranges (variété Thomson navel)** : Le temps d’équilibre est presque constant 10 h quelle que soit la concentration initiale en colorant. La quantité en colorant fixée à l’équilibre augmente avec la concentration initiale: 15.70 mg/g (50 mg/L) et 27.15 mg/g (300 mg/L).

– **Peau de grenade** : Le temps d’équilibre reste constant 10 h en augmentant la concentration initiale en colorant. La quantité sorbée en colorant à l’équilibre augmente avec l’augmentation de la concentration en colorant: 12.44 mg/g (50 mg/L) et 27.57 mg/g (300 mg/L).

– **Les pédicelles de datte** : Plus la concentration en colorant augmente, plus la quantité en colorant fixé à l’équilibre augmente : 5.16 mg/g (50 mg/L) et 15.70 mg/g (300 mg/L). Notons aussi que le temps nécessaire à l’équilibre de sorption est le même 9 h pour tous les sorbants testés.

Pour une même concentration initiale en colorant, les peaux d’oranges (variété clémentine) sorbent plus du jaune bemaacid que les autres matériaux sorbants. A titre d’exemples, pour $C_0 = 300$ mg/L, les quantités en colorants fixées à l’équilibre suivent l’ordre suivant : 29.30 mg/g (peau de clémentine) > 27.57 mg/g (peau de grenade) > 27.15 mg/g (peau de Thomson) > 15.70 mg/g (pédicelles de datte). Durant le phénomène de sorption, quels que soient le sorbant et la concentration initiale en colorant utilisée, on a toujours une augmentation dans la valeur du pH initial de la solution suivie d’un état stationnaire.

1.3.2.2 – Bleu Bemacid (voir Figures III.11-14)

– **Peaux d’oranges (variété clémentine)** : Quelle que soit la concentration initiale en colorant, le temps d’équilibre est constant d’environ 10 h. Quant aux quantités sorbées en colorant, elles sont comme suit : 16.69 mg/g (50 mg/L) et 27.95 mg/g (300 mg/L).

– **Peaux d’oranges (variété Thomson navel)** : Le temps nécessaire pour l’obtention de l’équilibre est de 9 h pour les différentes concentrations étudiées. Plus la concentration initiale en colorant augmente, plus la quantité en colorant fixée à l’équilibre augmente : 14.67 mg/g (50 mg/L) et 26.16 mg/g (300 mg/L).

– **Peaux des grenades** : Le temps d'équilibre de sorption du colorant par ce matériau est presque constant d'environ 10 h, quelle que soit la concentration initiale en colorant. La quantité en colorant fixée à l'équilibre augmente avec la concentration initiale: 14.16 mg/g (50 mg/L) et 22.37 mg/g (300 mg/L).

– **Les pédicelles de datte** : Plus la concentration en colorant augmente, plus la quantité en colorant fixée à l'équilibre augmente : 5.15 mg/g (50 mg/L) et 12.36 mg/g (300 mg/L). Le temps nécessaire à l'équilibre de sorption est presque constant d'environ 9-10 h. Pour une même concentration initiale colorant, les peaux d'oranges (variété Clémentine) sorbent plus ce colorant comparé aux autres sorbants : à titre d'exemple pour $C_0 = 50$ mg/L, on a : 16.69 mg/g (peau de clémentine) > 14.69 mg/g (peau Thomson) > 14.16 mg/g (peau de grenades) > 5.15 mg/g (pédicelles de datte).

Durant le phénomène de sorption, on a aussi observé une augmentation dans la valeur du pH initial des solutions pour les premières minutes de contact solution-sorbant pour atteindre finalement un état d'équilibre.

II – Equilibre de sorption des colorants

II.1 – Isothermes de sorption

Ayant déterminé précédemment le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre qui se situe entre 9 et 10 h, on a fixé ce dernier à 24 h pour éviter toute obtention d'un pseudo-équilibre. Les courbes isothermes obtenues avec chacun des colorants sont présentés sur les figures III.15-16. On remarque qu'elles présentent une même allure caractérisée par une forte augmentation dans la quantité sorbée pour les faibles concentrations en colorant à l'équilibre, qui s'atténue pour atteindre finalement l'état de saturation. Leur allure ressemble à celle de type I rencontrée dans l'adsorption gaz-solide, et de type L d'après la classification de Gilles et al.[40] pour l'adsorption liquide-solide. L'affinité d'un sorbant donné vis-à-vis des colorants est variable.

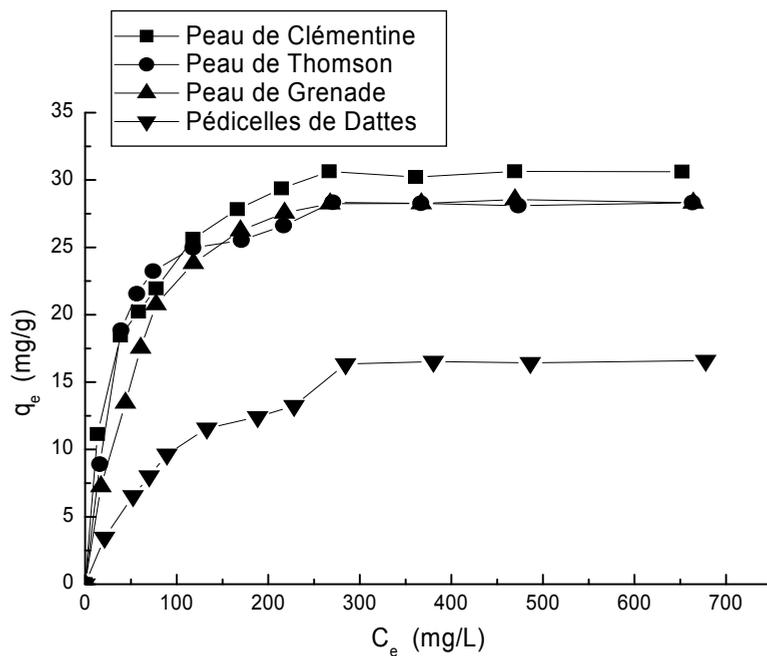


Figure III.15 : Isotherme de sorption du jaune Bemacid par différents sorbants testés à 25°C

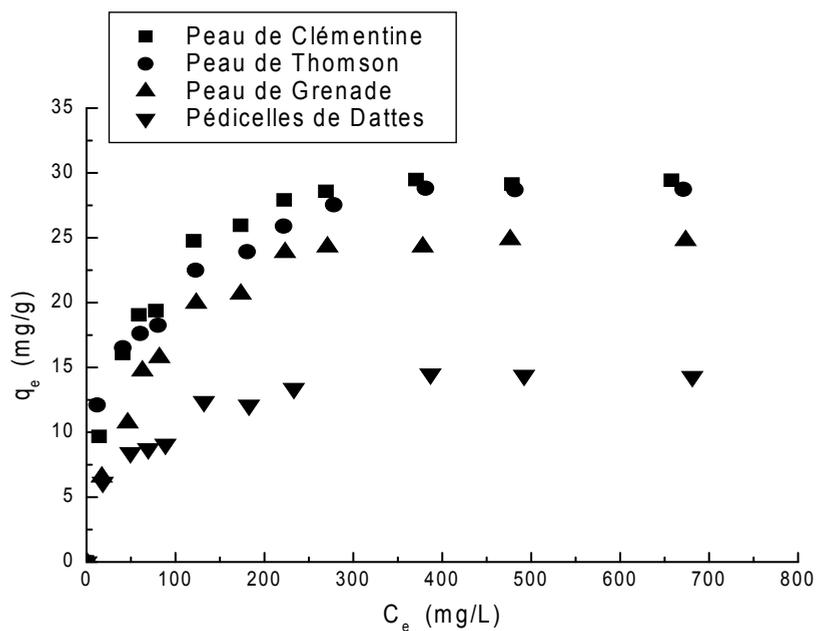


Figure III.16 : Isotherme de sorption du bleu Bemacid par différents sorbés testés à 25°C

Pour le jaune Bemecid, les capacités maximales de sorption des divers sorbants déduites de la Figure III.15, suivent l'ordre suivant : 30.50 mg/g (peau de clémentine) > 28.30 mg/g (peau de grenade) > 28.20 mg/g (peau de Thomson) > 16.50 mg/g (pédicelles de datte).

Concernant le bleu Bemacid, les capacités maximales de sorption des divers sorbants déduites de la Figure III.16, suivent l'ordre suivant : 29.30 mg/g (peau de clémentine) > 28.75 mg/g (peau de Thomson) > 24.50 mg/g (peau de grenade) > 14.40 mg/g (pédicelles de datte).

II.2 – Modélisation des isothermes de sorption

Ayant obtenu des isothermes de sorption semblables au type I d'après la classification de B.E.T, on a utilisé deux modèles simples et très utilisés dans la littérature: modèles de Langmuir [30] et de Freundlich [29], pour décrire mathématiquement les résultats de sorption des colorants par les divers sorbants utilisés. Les Figures III.17-20 montrent les différentes linéarisations des isothermes de sorption des colorants par les différents sorbants testés. Les valeurs des constantes des deux modèles ainsi que les coefficients de régression sont présentés dans les Tableaux III.2 et III.3.

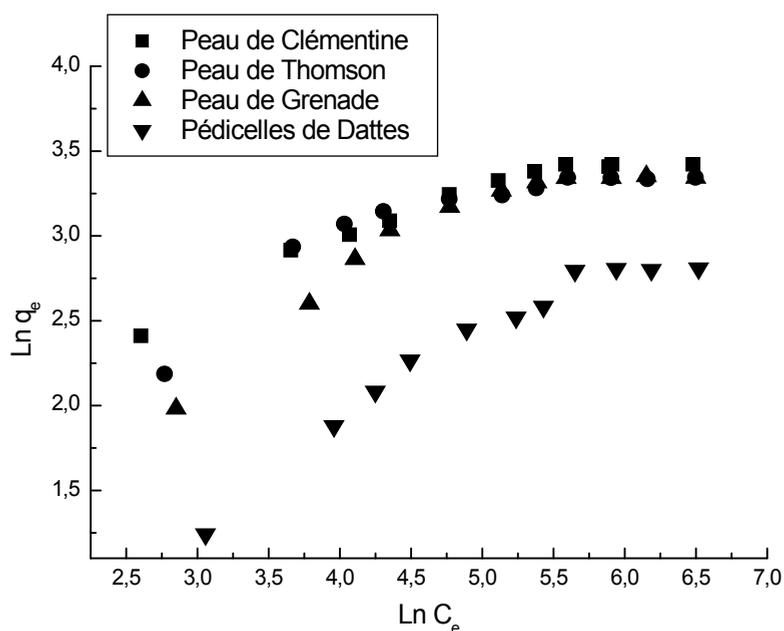


Figure III.17 : Essai de modélisation des isothermes de sorption du jaune Bemecid par différents matériaux sorbants, selon le modèle de Freundlich.

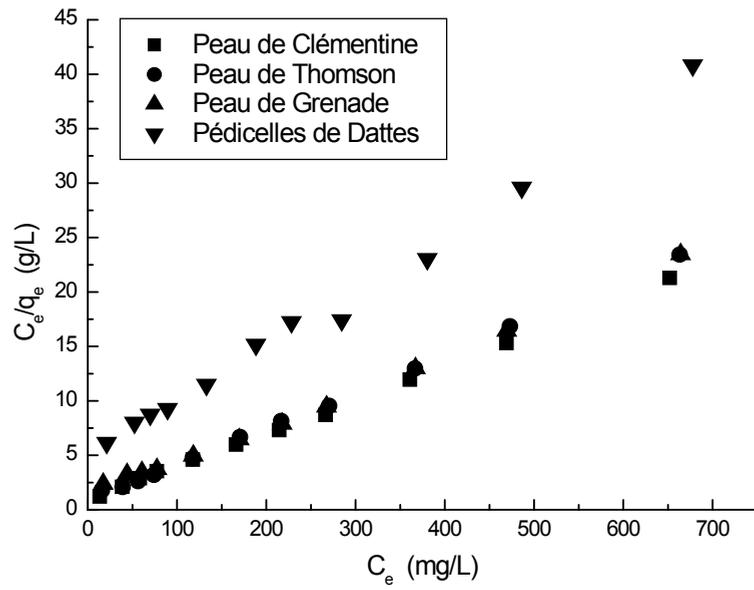


Figure III.18 : Essai de modélisation des isothermes de sorption du jaune Bemacid par différents matériaux sorbants, selon le modèle de Langmuir.

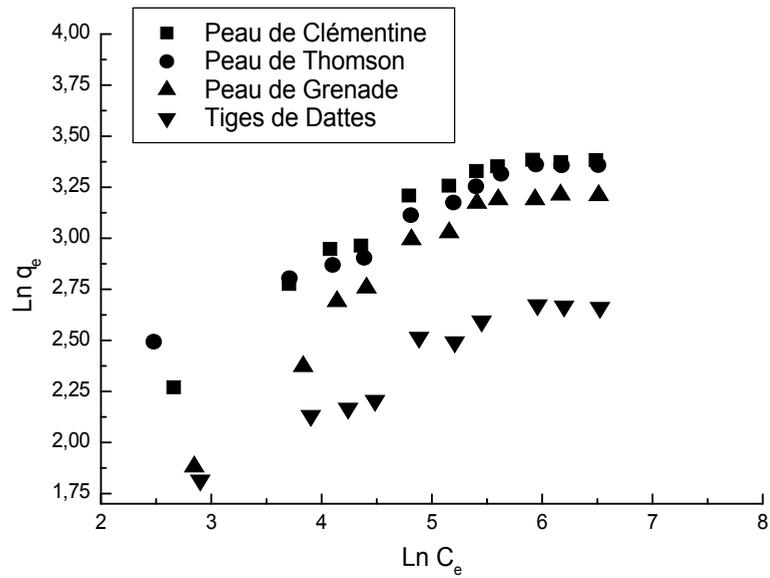


Figure III.19 : Essai de modélisation des isothermes de sorption du bleu Bemacid par différents matériaux sorbants, selon le modèle de Freundlich.

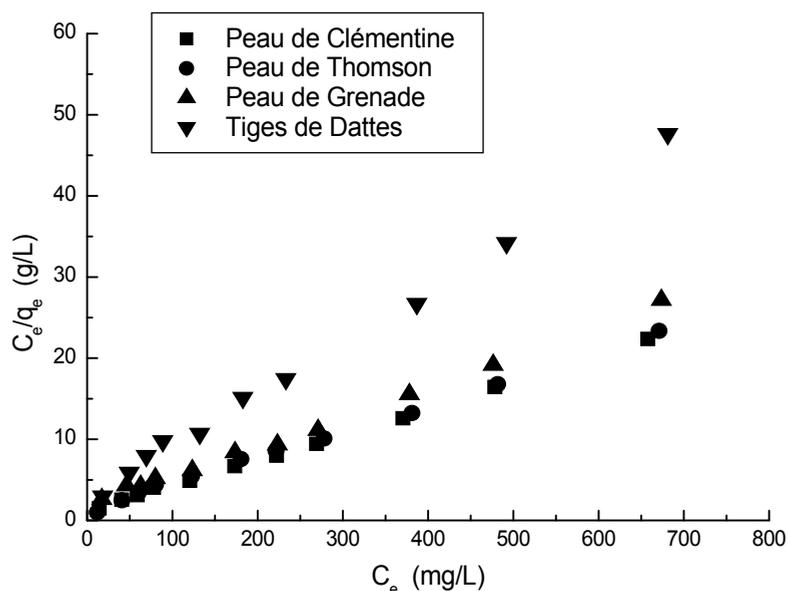


Figure III.20 : Essai de modélisation des isothermes de sorption du Bleu Bemacid par différents matériaux sorbants, selon le modèle de Langmuir.

Tableau III.2 : Paramètres de l'équation de Langmuir issus de la linéarisation des isothermes de sorption des colorants étudiés par différents matériaux sorbants à 25°C.

| Jaune bemacide | | | |
|-----------------------|--------------|--------------|--------|
| Sorbants | q_m (mg/g) | K_L (L/mg) | R^2 |
| Peau de clémentine | 32.34 | 0.036 | 0.9989 |
| Peau de Thomson | 29.59 | 0.043 | 0.9990 |
| Peau de grenade | 30.81 | 0.025 | 0.9962 |
| Pédicelle de datte | 19.47 | 0.011 | 0.9923 |
| Bleu bemacide | | | |
| Sorbants | q_m (mg/g) | K_L (L/mg) | R^2 |
| Peau de clémentine | 31.39 | 0.029 | 0.9987 |
| Peau de Thomson | 30.71 | 0.026 | 0.9971 |
| Peau de grenade | 27.35 | 0.019 | 0.9962 |
| Pédicelle de datte | 15.43 | 0.024 | 0.9967 |

Tableau III.3 : Paramètres de l'équation de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption des colorants étudiés par différents matériaux sorbants à 25°C.

| Jaune Bemacid | | | |
|----------------------|-------|-------|--------|
| Sorbants | K_F | n | R^2 |
| Peau de clémentine | 6.71 | 0.262 | 0.9049 |
| Peau de Thomson | 6.50 | 0.255 | 0.7397 |
| Peau de grenade | 3.66 | 0.355 | 0.8309 |
| Pédicelle de datte | 1.10 | 0.453 | 0.9224 |
| Bleu Bemacid | | | |
| Sorbants | K_F | n | R^2 |
| Peau de clémentine | 5.45 | 0.287 | 0.9033 |
| Peau de Thomson | 6.87 | 0.235 | 0.9676 |
| Peau de grenade | 2.88 | 0.366 | 0.8886 |
| Pédicelle de datte | 3.12 | 0.252 | 0.9290 |

Vu les valeurs de R^2 obtenues, il se confirme bien que le modèle de Langmuir ($0.9923 < R^2 < 0.9990$) est plus adéquat que celui de Freundlich ($0.7397 < R^2 < 0.9676$) pour décrire les résultats d'équilibre de sorption dans tous les domaines de concentrations étudiées. Les tendances de sorption observées précédemment sont confirmées à savoir que les capacités maximales de sorption d'un colorant donné sont fonction de la nature du sorbant utilisé. Les sorbants ont les affinités vis-à-vis des colorants dans les ordres suivants :

Jaune Bemacid : peau de clémentine > peau de grenade > peau de Thomson > pédicelles de datte.

Bleu Bemacid : peau de clémentine > peau de Thomson > peau de grenade > pédicelles de datte.

Les différences observées dans la sorption des colorants par les divers matériaux sorbants testés peuvent être attribuées à leurs différences d'accessibilité aux sites de fixation présents sur leurs surfaces liées aux propriétés du colorant, sorbant et au milieu de sorption.

Conclusion générale

Conclusion

Dans ce travail, l'aptitude des quatre matériaux déchets testés comme sorbants : peau d'orange (02 variétés : clémentine et Thomson navel), peau de grenade et pédicelles de datte, pour l'élimination des colorants acides : jaune Bemacid et bleu Bemacid en solutions aqueuses synthétiques a été démontrée en mode batch et en milieu très acide.

L'étude cinétique de sorption des deux colorants par ces matériaux a donné les résultats suivants:

- ❖ A pH naturel de solution et pour un système donné colorant-sorbant, la quantité de colorant sorbé était faible pour une concentration initiale de 100 mg/L en colorant.
- ❖ La détermination du point à charge nulle (pHpzc) des différents matériaux sorbants testés, a montré qu'un milieu très acide était favorable pour une attraction colorant - surface chargée positivement du matériau.
- ❖ Pour un colorant donné, la quantité fixée à l'équilibre était fonction du type de matériau sorbant utilisé.
- ❖ Durant le phénomène de sorption des colorants par les différents sorbants, une variation dans la valeur du pH initial des solutions a été observée : une augmentation dans sa valeur dès les premières minutes de contact solution-sorbant suivie d'un état stationnaire.
- ❖ La concentration initiale en colorant avait un effet sur la cinétique de sorption pour un sorbant donné.
- ❖ Plus la concentration initiale en colorant augmentait, plus la quantité fixée colorants à l'équilibre augmentait.
- ❖ Pour un matériau sorbant donné, la concentration initiale en colorant influe peu ou pas sur le temps nécessaire pour l'équilibre de sorption d'un colorant donné.

Quant à l'étude d'équilibre de sorption des colorants, les résultats obtenus sont comme suit :

- Les isothermes de sorption des colorants par les divers matériaux sorbants étaient semblables à celles de type I d'après la classification de BET pour l'adsorption gaz-solide, et de type L d'après la classification de Gilles et al.
- Le modèle de Langmuir décrit de manière adéquate les données d'équilibres de sorption.

- Les affinités des sorbants vis-à-vis des colorants sont variables et suivent les ordres suivants :
 - Peau de clémentine : jaune Bemacid > bleu Bemacid.
 - Peau de Thomson : bleu Bemacid > jaune Bemacid.
 - Peau de grenade : jaune Bemacid > bleu Bemacid.
 - Pédicelles de datte : jaune Bemacid > bleu Bemacid.

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail. Comme perspectives à réaliser dans le futur, on peut citer :

- ✚ Confirmation de ces résultats obtenus et étude de l'effet d'autres paramètres expérimentaux sur la cinétique de sorption de ces colorants par chacun des matériaux testés pour un but d'optimisation,
- ✚ amélioration des capacités de sorption de chacun des matériaux testés vis-à-vis d'un colorant donné,
- ✚ modélisation des cinétiques de sorption à l'aide de modèles simples et disponibles dans la littérature,
- ✚ la régénération du colorant sorbé et du sorbant après l'étape de sorption,
- ✚ etc...

Références bibliographiques

- [1] S. Colombani-Bosinco, « *Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux* ». Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
- [2] H. Zoughuir, H. Khalef, O. Bouras, N. Chenouf, D. Belkaiss, « *Traitement des eaux résiduaires colorées de l'unité de SOITEX de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées* ». Proceeding de la 3^{ème} conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tome 3, 1998, 296-299.
- [3] M. Elkassimi, D. Meziane, S. Abouarnadasse, H. Azizi, « *Elimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois* ». Proceeding de la 2^{ème} conférence Maghrébine de Génie des Procédés, 1998, 555-558.
- [4] J.A. Moore, « *Chimie organique moderne, travaux pratiques* ». Université de Delaware – Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, 1975.
- [5] K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, « *Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités* ». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010.
- [6] F. Ramade, « *Dictionnaire encyclopédique des pollutions* ». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [7] J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, « *Chimie organique, 3. composés organiques complexes* ». Editions Flammarion Sciences, Paris 6^e, 1974, 232-235.
- [8] J. MAJAULT, « *Textiles chimiques, fibres modernes* ». Editions Eyrolles, 161.
- [9] M. Flandrin-Bletty, « *Technologie et chimie des textiles* ». 2^{ème} Editions CEPADUES, Toulouse, 1991, 185.
- [10] A.D. Laurent, V. Whathelet, M. Bouhy, D. Jacquemin, E. Perpète, « *Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques* ». Techniques de l'Ingénieur, AF 6810, 2010, 3-4.
- [11] « *Les hommes et les colorants* », site internet.

- [12] M. Lemonnier, M. Viguier, «*Les textiles et leur entretien*». Editions Jacques Lanore, Paris 7^e, 2002, 104-105.
- [13] I. Brossard, «*Technologie des textiles*». 4^{ème} Editions DUNOD, Paris, 1970, 254.
- [14] K. Winnacker, L. Küchler, «*Traité de Chimie appliquée*», Tome 7 : Chimie organique, 3^{ème} partie, Editions Eyrolles, Paris 5^e, 1968, 165-166.
- [15] A. Abouzaid, «*Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile*». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [16] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «*Précis de médecine du travail*». 5^{ème} Edition Masson, 1987, 838-845.
- [17] C. Bliefert, R. Perraud, «*Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets*». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10.
- [18] L. Hansser, «*Tartrazine on trial*». Fd. Chem. Toxicol. 22, 1984, 1019-1026.
- [19] T. Norseth, «*The carcinogenicity of chromium*». Environ. Health prespect, 15, 1981, 255-270.
- [20] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «*Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon*». Langmuir, 15, 1985, 5997-6003.
- [21] G. Bringmann, R. Kuhn, Ges. Ing, 80, 1959, 115-120.
- [22] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «*Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II*». J. Water Wood Research.10, 1978, 926-935.
- [23] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, Chem. Ind, 12, 1957, 523.
- [24] H.J. Bandt, Dische. Fisch. Ztg. 4, 1957, 170-171.
- [25] P. Arnaud, «*Chimie organique*». 17^{ème} Edition Dunod, Paris, 2004, 433-434, 631.
- [26] E. Zawlotski Guivarch, «*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, 2004.

[27] S. Barclay, C. Buckley, «*Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*». The pollution research group, Water research Commission, 2000, Volume 1.

[28] C. CARDOT, «*Les traitements de l'eau*». Editions Ellipses, Paris, 1999, 92.

[29] HMF. Freundlich, «*Over the adsorption in solution*», J. Physical. Chem. 57, 1906, 385-471.

[30] I. Langmuir, «*The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*», J. Am. Chem. Soc. 40, 1918, 1361-1403.

[31] S. Galaup, C. Baudoin, «*Droit et politiques des déchets industriels*». Déchets Sciences & Techniques, 1, 1996, 4-7.

[32] N. Mirghaffari, «*Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles*». Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.

[33] S. Chow, S.E. Corder, R.W. Kennedy, L.J. Proter, H.E. Wahlgren, «*Properties and uses of bark*», Proceeding of XVI IUFRO World Congress, Division V, 1976, 125-135.

[34] H. Tunney, «*Agricultural waste as fertilizers*», In Handbook of organic waste conversion, Edité par Bemick Micheal W.M., Publié par Litton Education Publishing, Inc, 1-35.

[35] www.bezema.com.

[36] M.A. Attar, «*Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants acides en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets*». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2004.

[37] A. Chelma, H.F. Longo, «*Valorisation des sous produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail* », Rev .Energ. Ren: production et valorization-biomasse, 2001, 59-64.

[38] www.sante-orient.fr

[39] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, «*Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation*». Journal of Hazardous Materials, 2008.

[41] C.H. Gilles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D.J. Smith, Studies in adsorption. Part XI, «*A system of classification of solution adsorption isothermes, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids*», Journal of Chemical Society, 10, 1960, 3973-3993.