

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE M'SILA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



N° :/2019

MEMOIRE

Présenter pour l'obtenir du diplôme de :

MASTER

Spécialité : chimie d'environnement

Option : chimie

Par

ZINEB ALIZOUAOU

WAHIBA MAHCHOUCHE

Thème

**Application des co-produits naturels à
la dépollution des eaux**

Soutenu publiquement le : 15/07/2019 devant le jury composé de :

DJEHICHE. M.	MC(B)	Université de M'sila	Présidente
TERCHI. S.	MC (B)	Université de M'sila	Rapporteur
SEGHOUANI. A.	MA (A)	Université de M'sila	Examinatrice

Année : 2018 / 2019

Remerciements

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie d'environnement en collaboration avec le laboratoire de Pôle universitaire Mohamed Boudiaf de M'sila, sous la direction du **Dr TERCHI SMAIL**.*

Je tiens à le remercier d'avoir dirigé ce mémoire. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.

*Je tiens à remercier, Madame **LADJAL NAZIHA**, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Je dois toute ma reconnaissance à Monsieur **DJEHICHE MOKHTAR**, Professeur à Pôle universitaire Mohamed Boudiaf M'sila, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Madame **SAGHOUANI ALLIA**, enseignant à Pôle universitaire Mohamed Boudiaf M'sila, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **DAKHOUCHE ACHOUR**, chef du département de chimie.*

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon cher père

A ma très chère mère

*Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments
et la reconnaissance que je vous porte.*

A mes très chers frères Mohammed et Ahmed

Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi

A ma très chère sœur Fatiha

Que le bon dieu vous protège

A mes cousines Zohra, Fatima, Lamis

A tous mes cousins

A ma binôme Wahiba et sa famille

A mes chères copines Sara, Soumia, Zahra, Amina

A tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités

Zineb

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail
A la mémoire de mon cher père
A ma très chère mère*

*Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments
et la reconnaissance que je vous porte.*

*A mes très chers frères Youcef , Adel et khaled Merci pour tous ce
que vous avais fait pour moi*

*A mes très chères sœur Amel
A ma binôme zineb et sa famille
A tous mes cousins*

A mes chère copines sarra, zahra et soumia

*A tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités
Wahiba*

Les abréviations

BM : Bleu de méthylène.

NA : noyaux d'abricot.

MMA/Arg : Méthyl Méthacrylate/ Argile.

ST+MMA/Arg: Styrène avec Méthyl Méthacrylate.

AR : Acide Rouge.

UV : Ultraviolet.

ΔG : Energie libre molaire de réaction (en J.mol⁻¹).

SBET : La surface spécifique (m².g⁻¹).

N_A : Constante (nombre d'Avogadro).

Am: La surface occupée par N₂ (0.1627 nm²/molécule d'azote).

m : La masse de l'échantillon (g).

VM : Le volume molaire de N₂ a TPN (22414cm³.mole⁻¹).

q : La quantité adsorbée (mg.g⁻¹).

C_i : La concentration initiale de la solution (mg.L⁻¹).

C_e : La concentration résiduelle a l'équilibre (mg.L⁻¹).

V : Le volume de la solution (L).

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

M : La masse molaire du soluté (g/mole).

Abs : Absorbance.

pH PZC : pH de point de charge nulle.

IR : Infrarouge de transformer.

R²: coefficient de corrélation.

DRX : Diffraction des Rayons X.

ATG : Analyses thermogravimétrique.

K_f : Constante de Freundlich.

K_l : Constante de Langmuir.

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption.

SOMMAIRE

Liste des figures

Listes de tableaux

Introduction Générale

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 GENERALITES SUR LES COLORANTS	3
I.2 CLASSIFICATION DES COLORANTS	4
I.2.1 Classification technologique ou (appellation usuelle).....	4
I.2.2 Classification technique	4
I.2.3 Classification chimique	5
I.2.4 Classification tinctoriale.....	9
I.3 TOXICITE DES COLORANTS	12
I.3.1 Toxicité des colorants azoïques	12
I.3.2 Toxicité des triphénylméthanes.....	13
I.3.3 Toxicité des colorants Indigoïdes.....	13
I.3.4 Toxicité des colorants xanthènes	13
I.4 ASPECT TOXICOLOGIQUE	14
I.4.1 Toxicité sur la santé humaine.....	14
I.4.2 Toxicité sur les milieux aquatiques.....	15
I.5 LES DANGERS A LONG TERME	16
I.5.1 La persistance.....	16
I.5.2 Bioaccumulation	16
I.5.3 Cancer	16
I.5.4 Sous-produits de chloration (SPC).....	16

I.6 METHODES DE TRAITEMENT DES COLORANTS.....	16
I.6.1 Les procédés physiques.....	17
I.6.2 Les procédés chimiques	18
I.6.3 Les procédés biologiques.....	19
I.7 ADSORPTION.....	22
I.7.1 Définition de l'adsorption.....	22
I.7.2 Types d'adsorption	23
I.7.3 Comparaison entre les deux types d'adsorption.....	23
I.8 PHENOMENE ET PARAMETRES INFLUENTS SUR L'ADSORPTION	24
I.9 CLASSIFICATION ET DESCRIPTION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	27
I.9.1 Description des isothermes d'adsorption.....	27
I.9.2 Classification des isothermes	29
I.10 MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	31
I.10.1 Isotherme de Langmuir [120].....	31
I.10.2 Isotherme de Freundlich [122]	32
I.10.3 Isotherme d'Elovich [123].....	32
I.10.4 Isotherme de Temkin	33
I.10.5 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) [125].....	33
I.10.6 Isotherme de Toth [129].....	34
I.11 MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION.....	34
I.11.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle Lagergren) [133].	35
I.11.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre	36
I.11.3 Modèle cinétique de second ordre	36
I.11.4 Etape limitante du mécanisme d'adsorption	37
I.11.5 Modèle de diffusion dans le film liquide [142].....	38
I.11.6 Modèle d'Elovich [143].	38
I.11.7 Modèle de Freundlich modifié [144].	38

I.12 LES ADSORBANTS LES PLUS UTILISES	39
I.12.1 Les supports naturels (biosorption)	40
I.12.2 Définition la biosorption.....	40
I.12.3 Définition et origines des biosorbants	40
I.12.4 Classification des biosorbants	41
I.12.5 Propriétés des biosorbants	41
I.12.6 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse	44
I.12.7 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants.....	45
I.12.8 Modification des biosorbants	45

Chapitre II : Matériel et Méthode

II.1 INTRODUCTION.....	47
II.2 PREPARATION DES SOLUTIONS.....	47
II.3 PREPARATION DES MATERIAUX.....	48
II.3.1 Lavage	48
II.3.2 Le séchage	48
II.3.3 Le Broyage	48
II.3.4 Tamisage	48
II.4 MATERIELS UTILISEES.....	49
II.4.1.1 Appareillage électrique	49
II.4.1.2 Verrerie	49
II.4.1.3 Autres accessoires	49
II.4.2 Spectrophotomètre	49
II.5 METHODES D'ANALYSE.....	50

II.5.1 Spectroscopie UV-Visible	50
II.5.2 pH mètre	52
II.6 METHODE DE CARACTERISATION	52
II.6.1 Analyses thermogravimétrique (ATG)	52
II.6.2 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre	54
II.6.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	56
II.6.4 Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène (mesure du Surface spécifique)	58

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1 INTRODUCTION	62
III.2 ADSORPTION D'ACIDE ROUGE SUR LES NOYAUX D'ABRICOT, ST+MMA ET DE MMA+ARGILE	62
III.2.1 Choix des colorants.....	62
III.2.2 Caractéristiques physico-chimiques du colorant d'Acide Rouge.....	62
III.2.3 Produits utilisés.....	63
III.3 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	64
III.3.1 Préparation des solutions du colorant Acide Rouge.....	64
III.3.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	64
III.4 PROTOCOLE EXPERIMENTAL D'ADSORPTION EN « BATCH »	65
III.4.1 Effet du pH sur l'adsorption de colorant AR et identification du mécanisme d'adsorption.....	66
III.4.2 Cinétique d'adsorption.....	68
III.5 MODELISATION (ORDRE CINETIQUE DE L'ADSORPTION)	70
III.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre :.....	70
III.5.2 Modèle de pseudo-deuxième ordre :.....	70
III.6 EFFET DE LA QUANTITE D'ADSORBANT	74

III.7 EFFET DE LA SALINITE	76
III.8 ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AR.....	77
III.9 MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	80
III.9.1 Modèle de Langmuir	80
III.9.2 Modèle de Freundlich.....	81
Conclusion Générale.....	84
Références	85
Résumé	

Liste des figures

Figure I. 1: La molécule anthraquinone	6
Figure I. 2: Jaune 2 (colorant diphenylamine).	7
Figure I. 3: structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.	8
Figure I. 4: Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-	8
Figure I. 5: Structure moléculaire d'un colorant xanthène	9
Figure I. 6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....	9
Figure I. 7: les groupes réactifs du colorant réactif.	10
Figure I. 8: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	11
Figure I. 9: Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.....	24
Figure I. 10: Classification des isothermes d'adsorption	27
Figure I. 11: Isothermes d'adsorption	29
Figure I. 12: Classes des isothermes	30
Figure II. 1: L'appareil d'UV/Visible (SHIMADZU UV-2401PC).....	50
Figure II. 2: La loi de Beer Lamber	51
Figure II. 3: pH-mètre (HANNA instrument 211).....	52
Figure II. 4: L'appareil d'ATG.	53
Figure II. 5: courbes ATG/DTG de NA.....	53
Figure II. 6: L'appareil DRX.	54
Figure II. 7: Schéma du principe du diffractomètre.....	55
Figure II. 8: Spectre DRX de NA.	56
Figure II. 9: L'appareil de FTIR (SHIMADZU CORPORATION FTIR-8300).....	56

Figure II. 10: Spectre Infra-Rouge de NA.	57
Figure II. 11: Formule chimique du bleu de méthylène.	58
Figure II. 12: Spectre d'absorption en UV-visible du colorant spectre de Bleu Méthylène. .	58
Figure II. 13: courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène.	59
Figure II. 14: Isotherme expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur les MMA+Argile	60
Figure II. 15: Isotherme expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur les MMA+Argile.	60
Figure II. 16: Les variations de pHf en fonction de pHi des échantillons.	61
Figure III. 1: Spectre d'absorption UV-visible du colorant spectre d'Acide Rouge.....	63
Figure III. 2: courbe d'étalonnage d'AR. ($R^2 = 0,9997$) $Abs=0,01x + 0,0971$	64
Figure III. 3: effet de pH sur l'adsorption d'AR par NA.....	66
Figure III. 4: effet de pH sur l'adsorption d'AR par ST+MMA.	67
Figure III. 5: effet de pH sur l'adsorption d'AR par MMA+Argile.....	67
Figure III. 6: Cinétique d'adsorption d'Acide rouge sur NA.	68
Figure III. 7: Cinétique d'adsorption d'Acide rouge sur ST+MMA.	69
Figure III. 8: Cinétique d'adsorption d'Acide rouge sur MMA+Argile.	69
Figure III. 9: Cinétiques d'adsorption d'Acide Rouge par NA modèle de pseudo- premier ordre (a) modèle de pseudo- deuxième ordre (b).	71
Figure III. 10: Cinétiques d'adsorption d'Acide Rouge par ST+MMA modèle de pseudo- premier ordre (a) modèle de pseudo- deuxième ordre (b).....	72
Figure III. 11: Cinétiques d'adsorption d'Acide Rouge par MMA+Argile modèle de pseudo- premier ordre (a) modèle de pseudo- deuxième ordre (b).....	72
Figure III. 12: Effet de la quantité d'adsorbant NA sur le colorant AR ($C_0=100 \text{ mg.l}^{-1}$).....	75
Figure III. 13: Effet de la quantité d'adsorbant ST+MMA sur le colorant AR ($C_0=100 \text{ mg.l}^{-1}$).....	75
Figure III. 14: Effet de la quantité d'adsorbant MMA+Arg sur le colorant AR	76
Figure III. 15: Effet de salinité sur l'adsorption du colorant AR de NA et MMA+Argile ($C_0=100 \text{ mg.l}^{-1}$).....	77
Figure III. 16: Isotherme d'adsorption d'Acide Rouge sur NA, conditions : m= 0,05g/ 25mL, pH = 4, T = 20°C, V=300tr/min.	78
Figure III. 17: Isotherme d'adsorption d'Acide Rouge sur ST+MMA, conditions : m= 0,02g/ 25 mL, pH = 4, T = 20°C, V=300tr/min.	79
Figure III. 18: Isotherme d'adsorption d' Acide Rouge sur MMA+Argile, conditions : m=	

0,02g/ 25 mL, pH = 4, T = 20°C, V=300tr/min.	79
Figure III. 19: Linéarisation de l'équation de Langmuir (a) Linéarisation de l'équation de Freundlich (b) pour l'adsorption de Rouge Acide sur NA.....	81
Figure III. 20: Linéarisation de l'équation de Langmuir (a) Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption d'Acide Rouge sur ST+MMA.....	82
Figure III. 21: Linéarisation de l'équation de Langmuir (a) Linéarisation de l'équation de Freundlich (b) pour l'adsorption d'Acide Rouge sur MMA+Argile.....	82

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	3
Tableau I. 2: Comparaison des technologies de dépollution des effluentstextiles en fonction des avantages et inconvénients.....	20
Tableau I. 3: Comparaison des deux types d'adsorption.....	23
Tableau I. 4: Représentations graphiques des isothermes des différents modèles.	34
Tableau I. 5: Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.	41
Tableau I. 6: Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.....	42
Tableau I. 7: Propriétés des adsorbants étudiés.....	45
Tableau II. 1: Paramètres de Langmuir pour une modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par NA, ST+MMA et MMA+Argile.	61
Tableau II. 2: Les valeurs de pH du point de charge zéro (PH PZC) des NA, ST+MMA et MMA+Argile.	61
Table III. 1: Caractéristiques physico-chimiques d'Acide Rouge.....	62
Table III. 2 : produits et propriétés.	63
Table III. 3: Résultats d'application du modèle de pseudo premier ordre de NA, ST+MMA et MMA/Argile utilisée dans l'adsorption d'Acide rouge.....	73
Table III. 4: Résultats d'application du modèle de pseudo second-ordre, de NA, ST+MMA et MMA/Argile utilisée dans l'adsorption d'Acide rouge.....	74
Table III. 5: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour une modélisation de L'isotherme d'adsorption d'AR sur NA, ST+MMA et MMA+Argile.....	83

Introduction

I. Introduction

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quelque soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux posant ainsi un réel problème pour l'environnement. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux de rejet sont difficilement biodégradables. Le manque ou l'insuffisance des systèmes de traitement mène ainsi à leur accumulation dans le cycle de l'eau. La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur car tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce [1]. En Algérie, plus de 100 millions de m³ d'eau de rejet contenant des colorants et des métaux lourds sont rejetés chaque année dans l'environnement, selon le ministère de l'environnement. [2]. La présence de ces résidus dans l'eau, même à de très faibles quantités, est très visible et indésirable. En fait, leur présence dans les cours d'eau réduit l'activité de la photosynthèse [3]. Le danger de ces polluants réside dans leur accumulation qui provoque des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé humaine [4]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles. A cet effet, des instances internationales telles que l'Agence de Protection de l'Environnement (APE), l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne (UE) sont chargées d'inspecter, de surveiller et de protéger les milieux naturels.

De ce fait, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques tels que la filtration sur des membranes, la biodégradation microbienne, l'ozonisation et l'oxydation ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels [5]. Néanmoins, beaucoup de ces techniques sont coûteuses, particulièrement lorsqu'elles sont appliquées aux effluents à haut débit [6].

Dans ce contexte, l'adsorption s'avère être une technique simple et efficace pour l'élimination des polluants organiques et minéraux, que ce soit pour des eaux chargées ou encore dans les traitements tertiaires de peaufinage de la qualité des effluents des stations d'épuration en vue d'une réutilisation industrielle ou agricole de ces effluents. En plus, la mise en place de la technique d'adsorption n'est pas onéreuse comparativement aux techniques utilisées [7].

A cet effet, le charbon actif, matériau de texture poreuse très développée, reste de loin l'adsorbant de choix dans la dépollution environnementale, il possède une grande capacité et une bonne sélectivité d'adsorption. Cependant, son coût onéreux et la nécessité de régénération limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Cela a motivé les scientifiques à utiliser de nouveaux matériaux tels que: les déchets cellulosiques, le bois, les coques de fruits, les noyaux de fruits, les charbons minéraux, les polymères et les résidus de l'agriculture [8-17]. Ces derniers ont une efficacité comparable à celle des charbons actifs et plus attrayants sur le plan économique dans le traitement des eaux de rejet. Ce choix est dicté par l'importance de la surface importante de ces matériaux, leurs propriétés intrinsèques, leur faible coût, la présence de charges sur la surface, la possibilité d'échange d'ions et surtout pour leur disponibilité dans la nature.

La production d'abricot, en Algérie, connaît une grande augmentation selon les statistiques faites par l'Organisation des Nations unies de l'Agriculture et l'Alimentation (FAO) [18]. Le taux de croissance annuelle enregistré en 2007 est de 13.3 %, ainsi l'Algérie présente un taux de 3.5 % de la production mondiale. Des quantités importantes de noyaux d'abricots sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles, de tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Par conséquent, il s'avère important de valoriser de tels déchets.

L'objectif de notre étude a pour but de valoriser des noyaux d'abricot pour éliminer un colorant de textile, c'est l'Acide Rouge (AR) pour la préservation de l'environnement.

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur :

- les colorants textiles; généralité, classification, toxicités, nécessité de traiter les effluents textiles, actions curatives: traitements des colorants.
- les aspects théoriques essentiels de l'adsorption et de ses modalités dans le domaine du traitement des eaux.

Le deuxième chapitre décrit la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation des matériaux adsorbants, ainsi que les techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

I.1 Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [19]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores.

La molécule colorante est un chromogène [20]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir Tableau 1 ; groupes chromophores classés par intensité décroissante).

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

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

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [21].

I.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index " ;

I.2.2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [22].

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels ;
- Colorants synthétiques ;

I.2.2.1 Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

I.2.2.2 Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [23].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [24].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc...) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc...). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc...).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green; B = blue ; 2B = more blue, etc...) ou une qualité (L =résistant à la lumière).

La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [25].

I.2.3 Classification chimique

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

I.2.3.1 Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P.Griess en 1858 [26].

Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques.

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.

Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répondue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [27,28].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [28].

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [19].

I.2.3.2 Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [29].

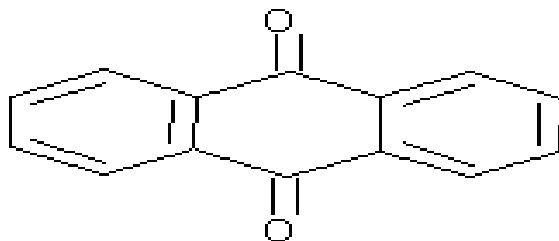


Figure I. 1: La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).

I.2.3.3 Les colorants du diphenylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont

conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

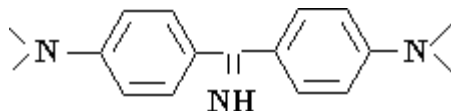


Figure I. 2: Jaune 2 (colorant diphénylamine).

I.2.3.4 Les colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (CH=) ou (-CR=) est le jaune 11.

I.2.3.5 Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [29].

I.2.3.6 Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [30].

I.2.3.7 Phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [29].



Figure I. 3: Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.

I.2.3.8 Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [30]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

I.2.3.9 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [31].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

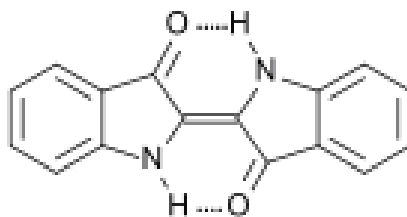


Figure I. 4: Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).

I.2.3.10 Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors

d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [32,33].

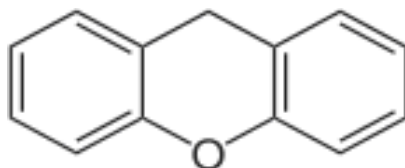


Figure I. 5: Structure moléculaire d'un colorant xanthène

I.2.3.11 Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

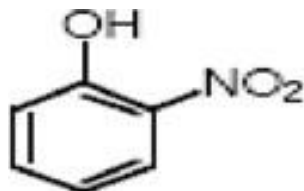


Figure I. 6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

I.2.4 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

I.2.4.1 Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [34].

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, etc...) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif

électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [35].

Ces colorants ont les structures suivantes :

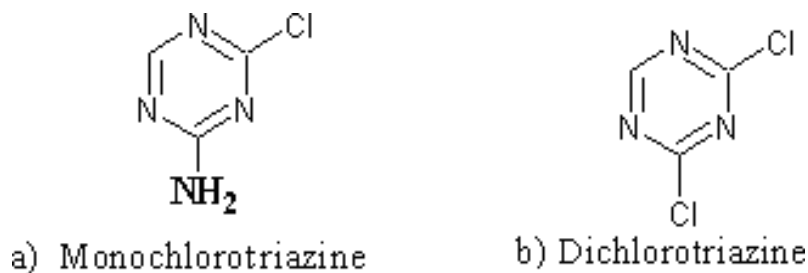


Figure I. 7: les groupes réactifs du colorant réactif.

I.2.4.2 Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [35].

I.2.4.3 Colorants disperses

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-SO_3Na$). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, etc... [35].

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature

de la fixation.

Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [36].

I.2.4.4 Les colorants acides ou anioniques

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

I.2.4.5 Les colorants basiques ou cationiques

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

I.2.4.6 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

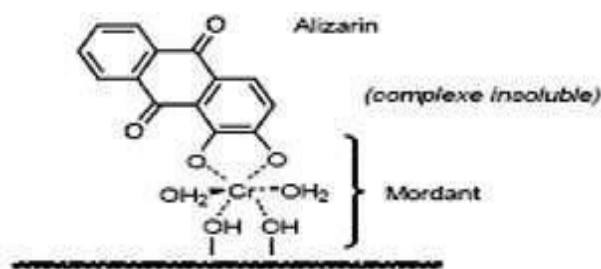


Figure I. 8: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

I.2.4.7 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la

laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [37].

Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [38].

I.3 Toxicité des colorants

I.3.1 Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [39]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [42].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [41]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [40,42-43].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [44] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [42]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 [39]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [42,44].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [44], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.3.2 Toxicité des triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [45,46]. Fernandes et al. [47], Rao [48] et Culp et al. [49] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N- déméthylé sont obtenus par voie bactérienne [50] ou levure [51,52]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [46]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [49]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [53]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [54]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.3.3 Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [55]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [56]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostique du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [57-58]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [59,60]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [61] et une toxicité à court terme chez le porc [62].

I.3.4 Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthenes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [63-64]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [65] et Hawkins et al. [66,67] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant

xanthène décrit chimiquement comme tétraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves (L3) de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [68].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [69], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [70,71].

Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofa colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

I.4 Aspect toxicologique

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

I.4.1 Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [72]. En effet, des chercheurs [73] 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 [72].

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) [73].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [73]. 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 [74].

D'autres recherches [75] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, 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 [80].

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 [73].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [73].

I.4.2 Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [77].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [78].
- 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 [79].

I.4.2.1 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 [80].

Le colorant "noir de luxanthol G" utilisé pour la teinture de la viscosse, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/l [78]. 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 [81].

I.5 Les dangers à long terme

I.5.1 La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [82].

Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

I.5.2 Bioaccumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

I.5.3 Cancer: Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [83]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [84], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [85].

I.5.4 Sous-produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [86] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [87,88].

I.6 Méthodes de traitement des colorants

Le problème assujetti à la pollution induite par les colorants est principalement lié aux rejets textiles. Le traitement de ces derniers, compte tenu de l'hétérogénéité de leur composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En effet, au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme nous avons pu le voir

auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. La chaîne de traitement comporte une première étape qui 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 second lieu dans les industries textiles d'après **Barclay et Buckley [91]** et **Kurbus et al [92]** se divisent en trois catégories :

- Des procédés physiques comportant des méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse-filtration, l'adsorption (sur charbon actif) et puis l'incinération.
- Des procédés chimiques, avec l'oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels le NaOCl, H₂O₂), les méthodes complexométriques, l'utilisation de la résine échangeuse d'ions et puis la réduction (usant par exemple de Na₂S₂O₄).
- Des procédés biologiques, en utilisant un traitement aérobie (présence d'oxygène) ou un traitement anaérobie (absence d'oxygène).

Quelques procédés sont abordés ci-dessous :

I.6.1 Les procédés physiques

I.6.1.1 Méthodes physico-chimiques : coagulation – floculation

C'est des processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés, par des flocculants chimiques, en espèces plus visibles et séparables, dites : floccs. Malheureusement, cette méthode ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [93]. Beaucoup d'investissements sont nécessaires pour cette méthode car des quantités de boue importantes résultent de ce procédé et la réutilisation ou la régénération de celle-ci semble la seule issue.

I.6.1.2 Filtration sur membrane

C'est une filtration où on utilise une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est bien défini, d'une manière que tous les polluants ayant des diamètres supérieurs seront retenus. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Dans ce procédé, on distingue: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore

l'osmose inverse.

En ce qui concerne le traitement des bains de teinture, la nanofiltration est la méthode usuelle et la membrane agit comme un filtre moléculaire. D'autre part, pour les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve, on procède par microfiltration utilisant une membrane écran [94].

I.6.1.3 Adsorption

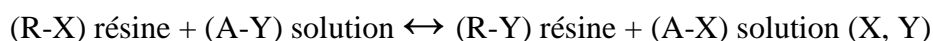
C'est un procédé qui consiste à transférer le polluant de son milieu d'origine ou la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface de l'adsorbant (solide). Ce mode de traitement reste, malgré tout, très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls, les colorants cationiques, les colorants à mordant, les dispersés, réactifs et de cuve sont éliminés par cette technique [95], même en faisant appel au charbon actif, considéré comme l'adsorbant le plus efficace. Pour décrire les mécanismes de ce phénomène, plusieurs modèles théoriques ont été élaborés.

I.6.2 Les procédés chimiques

Les méthodes d'élimination chimiques, contrairement aux méthodes physiques, sont des méthodes destructives. Les polluants ou les molécules polluantes mères, ne sont pas existantes à la fin du traitement. Ceci dit, on distingue beaucoup de procédés chimiques, notamment les techniques d'oxydation qui sont généralement appliquées, pour le traitement des composés organiques, dits dangereux, présents en faibles concentrations, en prétraitement, avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [96].

Les méthodes d'élimination telles que la photolyse ou les méthodes d'oxydation avancées, en milieu homogène ou hétérogène, seront abordées plus loin. Mais pour lors, nous allons présenter une méthode chimique dite: échange d'ions ou méthode de séparation.

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique et inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un élément par un autre, entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide.



étant les espèces échangeables et A le solvant.

Il existe différents types d'échangeurs :

- Les échangeurs cationiques forts où les sites sont des groupements sulfonâtes.
- Les échangeurs cationiques faibles où les sites sont des groupements carboxyliques.
- Les échangeurs anioniques où les sites sont des groupements amines.
- Les échangeurs inertes qui possèdent la caractéristique essentielle de fixer les composés à éliminer.

Le principe de l'échange demeure lié principalement aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de **Van der Waals** (affinité).

L'échange d'ion peut être appliqué dans les cas suivants:

- Rétention des métaux lourds toxiques (Cd^{2+} , Pb^{2+} ...).
- Rétention d'espèces anioniques telles que les nitrates, les sulfates etc....
- Elimination des colorants cationiques et anioniques [97].
- Adoucissement des eaux (élimination du Ca^{2+} et Mg^{2+}).

Des travaux récents ont permis de mettre en évidence l'efficacité d'élimination de 3 types de colorants (rouge, bleu et jaune) par échange d'ions sur une résine du type Amberlite IR 120. Rappelons que ces colorants sont utilisés dans le domaine textile. Les quantités échangées par gramme d'échangeur sont de l'ordre de 53,42 mg/g pour le colorant rouge, de 24,00 mg/g pour le colorant bleu et enfin de 122,70 mg/g pour le colorant Jaune [89].

I.6.3 Les procédés biologiques

Le traitement biologique est une méthode, faisant appel à des micro-organismes, qui pourrait être nécessaire à la dégradation des composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale et aboutir au carbone minéral (CO_2) et à la formation de molécules d'eau (H_2O), comme produits de traitement, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un, ou plusieurs composés ayant une structure différente de la molécule mère. Cependant, bon nombre de colorants synthétiques utilisés dans le domaine textile se sont avérés résistants à la biodégradation [89]. Les procédés biologiques sont souvent assistés par des mesures telles que la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène). Principalement, on distingue deux méthodes de biodégradation: aérobie et anaérobie.

I.6.3.1 Traitement aérobie

C'est un traitement biologique usant de micro-organismes, en présence d'oxygène. Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Une partie des eaux est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [98]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [99].

I.6.3.2 Traitement anaérobie

En l'absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé est d'une grande efficacité dans le traitement des effluents très chargés, caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux, permet de produire des quantités importantes de méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage et l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas synonyme d'une minéralisation totale des colorants. Par-contre, la formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée [100] [90].

Jusqu'ici, nous avons brièvement abordé le sujet de la pollution induite par les colorants synthétiques, notamment ceux utilisés dans le domaine industriel (textile). Après avoir contemplé quelques types de ces substances, les dangers directs ou à long terme liés à leur dispersion dans la nature, la menace toxique qu'ils représentent et quelques procédés utilisés pour le traitement des effluents, on propose de définir et détailler les méthodes de traitement qui seront utilisées dans ce travail telles que l'adsorption et les méthodes photochimiques. Le Tableau I.2 suivant présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants [101].

Tableau I. 2: Comparaison des technologies de dépollution des effluentstextiles en fonction des avantages et inconvénients [101].

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

I.7 Adsorption

I.7.1 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain, ce terme désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption [102].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide. Très souvent, l'adsorption des molécules organiques par les argiles est réalisée au laboratoire à l'aide de la technique en ' batch '. Cette technique consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés ou ouverts jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations initiales et à l'équilibre. Elle permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais les autres phénomènes de rétention ne peuvent pas être écartés.

L'adsorption en système batch utilisé à l'échelle du laboratoire est, comme tout processus de transfert, régi par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé ; il fait appel au potentiel des forces, au gradient de

concentrations et à la force de diffusion dans les pores.

Dans le cas des mélanges, la compétition entre polluants peut favoriser ou gêner l'adsorption.

Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbât, c'est l'un des aspects le moins connu de la théorie de l'adsorption.

I.7.2 Types d'adsorption

I.7.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase liquide, ces forces attractives sont de nature physique, telles que les forces de Van Der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et opèrent à des énergies faibles de l'ordre de 2 à 6 k.cal.mol⁻¹. Il n'y a pas de formation de nouvelles liaisons, mais elle résulte de la présence des forces intermoléculaires qui agissent entre deux particules voisines [103].

Ce phénomène est observé essentiellement dans la condensation de molécules gazeuses sur la surface du solide et il est favorisé, en conséquence, à des basses températures.

I.7.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces d'attractions de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons, par conséquent, une destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant est observée. Ce type d'adsorption a lieu à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée.

I.7.3 Comparaison entre les deux types d'adsorption

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théoriques qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués sont résumés dans le tableau (I.3).

Tableau I. 3: Comparaison des deux types d'adsorption [104].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal.mol ⁻¹	> 10 kcal.mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I.8 Phénomène et paramètres influents sur l'adsorption

I.8.1 Phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. Ce processus est composé de quatre étapes (Fig.I.9) [105].

- Transfert de la particule de la couche externe vers l'interne (*étape très rapide*).
- Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact avec l'adsorbant (*étape rapide*).
- Diffusion dans l'adsorbant sous un gradient de concentration (*étape lente*).
- Adsorption dans un micropore (*étape très rapide*).

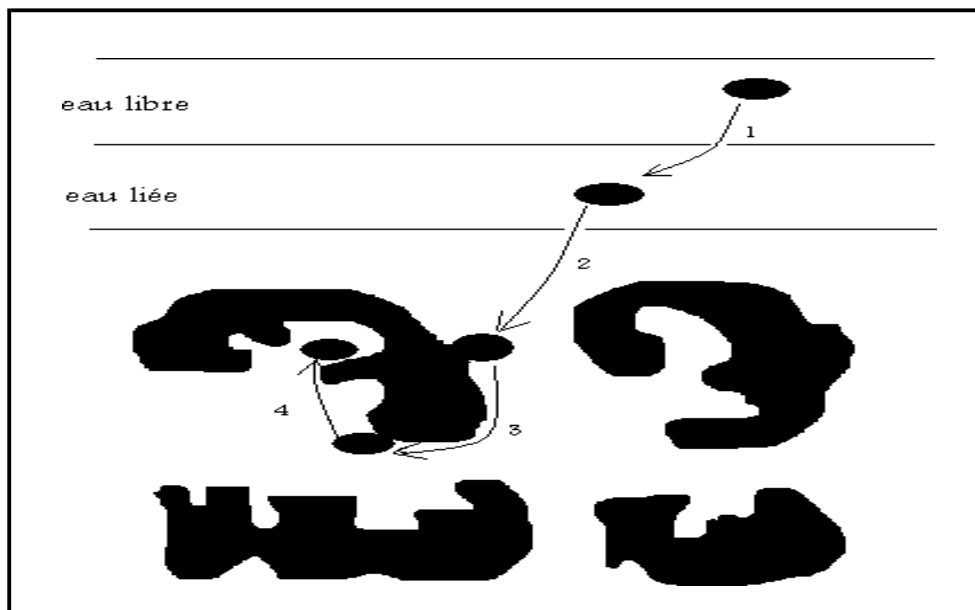


Figure I. 9: Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption [105].

I.8.2 Mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide [106].

Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

La désorption est moins connue par rapport à l'adsorption, cependant différents modes de désorption sont envisagés [107].

- Désorption par augmentation de la température.
- Désorption par diminution de la pression.
- Désorption par élution.
- Désorption par déplacement.

I.8.3 Facteurs influents l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : la surface spécifique, la porosité, la nature de l'adsorbât, ainsi que la nature et le choix de l'adsorbant.

I.8.3.1 Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [108]. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, cette dernière peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale [109].

I.8.3.2 Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [110].

I.8.3.3 Nature de l'adsorbât

D'après la règle de Lundenius « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube, l'optimisation des paramètres

analytiques et particulièrement le pH augmente le rendement d'adsorption des polluants contenus dans les solutions aqueuses [108].

I.8.3.4 Nature et choix de l'adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre paramètres essentiels qui sont : la distribution de la taille des particules, le facteur de forme, la distribution de la taille des pores et la surface spécifique.

a. Distribution de la taille des particules

La distribution de la taille des particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement.

b. Facteur de forme

Le facteur de forme dépend des propriétés mécaniques du solide tel que (l'élasticité, la dureté, la compressibilité et en particulier sa résistance à l'attraction).

c. Distribution de la taille des pores

La distribution de taille des pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [111].

d. Surface spécifique

La surface spécifique est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant, en pratique la détermination de ces paramètres cités est relative et dépend de la méthode de mesure et les relations sont assez approximatives.

I.8.3.5 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques (les hydrocarbures, les dérivés chlorés, le phénol et les autres dérivés benzéniques) peu solubles en milieu aqueux est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Par contre, elle est insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [112].

I.8.3.6 pH

Le pH possède un effet sur le rendement d'adsorption, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats cationiques et aux pH basiques pour les adsorbats anioniques [109], en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant.

I.8.3.7 Température

L'adsorption est un phénomène généralement exothermique, en pratique il n'y a pas de modifications significatives dans l'intervalle de température compris entre 5 et 20 °C [113].

La vitesse d'adsorption varie en fonction de la température, généralement elle obéit à la loi d'Arrhenius.

I.9 Classification et description des isothermes d'adsorption

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par les différents chercheurs dans le domaine d'adsorption a permis, en 1940 à Brunauer, Deming et Teller [114] de classer les isothermes en cinq types représentées dans la Figure I.10.

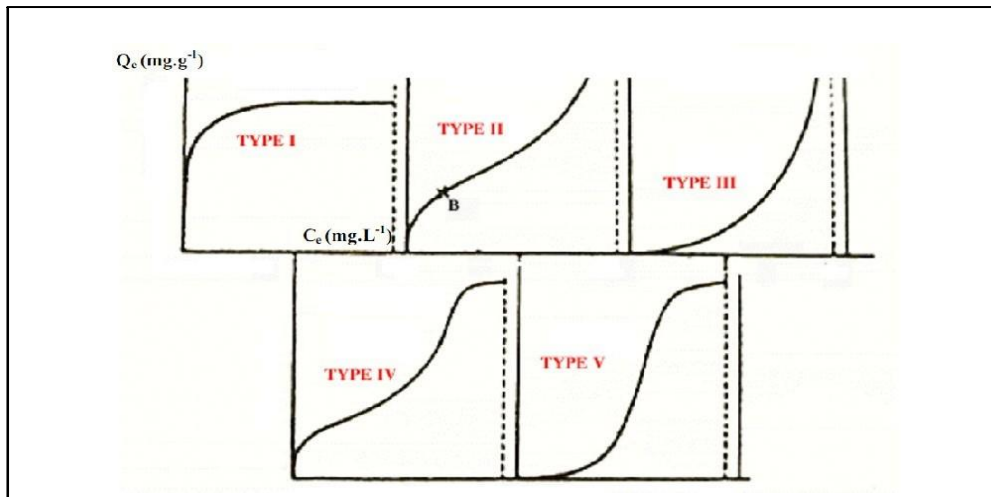


Figure I. 10: Classification des isothermes d'adsorption.

I.9.1 Description des isothermes d'adsorption

I.9.1.1 Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une adsorption pour couche mono moléculaire complète, ce type d'isotherme est rencontré dans le cas d'adsorption de gaz sur les surfaces de mica et de tungstène, il est relatif à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

Cette isotherme peut avoir lieu aussi bien en physisorption qu'en chimisorption, composée de trois parties.

- L'une correspond à un accroissement brutal du phénomène.
- L'autre partie est linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la pression.
- La dernière partie correspond à un palier d'équilibre ou de saturation.

I.9.1.2 Isotherme de type II

Ce type d'isotherme est le plus fréquemment rencontré, il se produit quand l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ayant des macropores où le diamètre est supérieur à 500 Å. Notons que le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, et lorsque la pression relative du milieu augmente, le nombre de couches augmente et l'adsorption devient poly-couche.

I.9.1.3 Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbât est inférieure à la chaleur de l'adsorbant. Elle est relativement rare, elle indique la formation de couches poly-moléculaires dès le début de l'adsorption, et avant que la surface ne soit pas recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire.

L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbât avec les sites de la surface de l'adsorbant. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus fortes. Généralement, les isothermes I, II et III sont réversibles et la désorption suit la même allure que les courbes de sorption.

I.9.1.4 Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relativement élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly-couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Lorsque la pression augmente, des couches poly-moléculaires se forment.

Une étude fine et complète de la physisorption d'un gaz sur un solide donnera l'information précise sur la structure superficielle et sur la répartition statistique des pores ou cavités présentes dans le solide.

I.9.1.5 Isotherme de type V

L'isotherme de type V donne lieu à une hystérésis, comme l'isotherme de type IV. Elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des solides poreux ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant

des isothermes de type IV. La forme des isothermes de type IV et V présentent à la fin une pente différente, attribuée à géométrie des pores.

I.9.2 Classification des isothermes

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbât sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes dans la phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. Des Auteurs (1974) [115] ont proposé les modèles d'adsorption dans lesquels quatre types particuliers sont utilisés. Ils correspondent aux formes principales d'isothermes généralement observées qui sont représentées dans la figure (I.11).

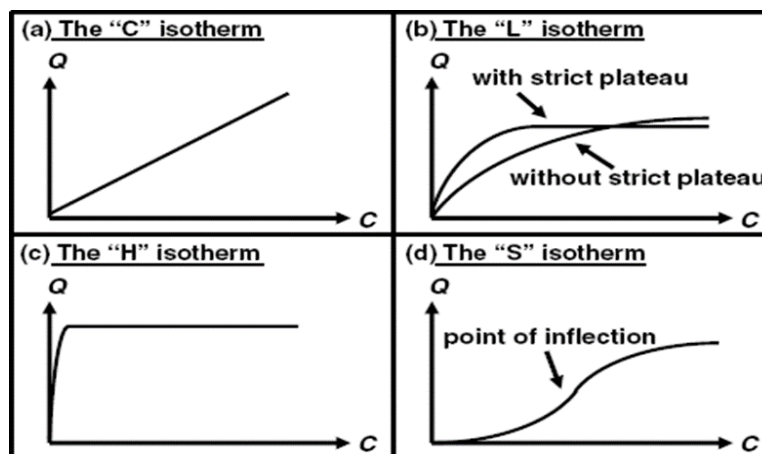


Figure I. 11: Isothermes d'adsorption [115].

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbât et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [112]:

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de paliers sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.

I.9.2.1 Isotherme de type C

Le tracé des isothermes de type C donne une droite passant par l'origine. L'allure du graphe (droite) indique que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le

même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution « K_d ». Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant [116].

I.9.2.2 Isotherme de type L

L'isotherme de type L « *Langmuir* » indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [105]. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, elle donne ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [116].

I.9.2.3 Isotherme de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée. Ce cas spécial est différent des autres cas parce que le soluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant.

I.9.2.4 Isotherme de type S

La courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une faible affinité pour les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [116].

Un processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption, une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité du polluant adsorbée en solution par unité de masse d'adsorbant [117].

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles théoriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e).

Il s'agit des relations non-cinétiques : $q_e = f(C_e)$, qui sont nommées isothermes l'allure générale de ces isothermes qui peuvent être obtenues dans les phénomènes d'adsorption est représentée dans la figure (I.12) selon la classification de Giles et al. [118].

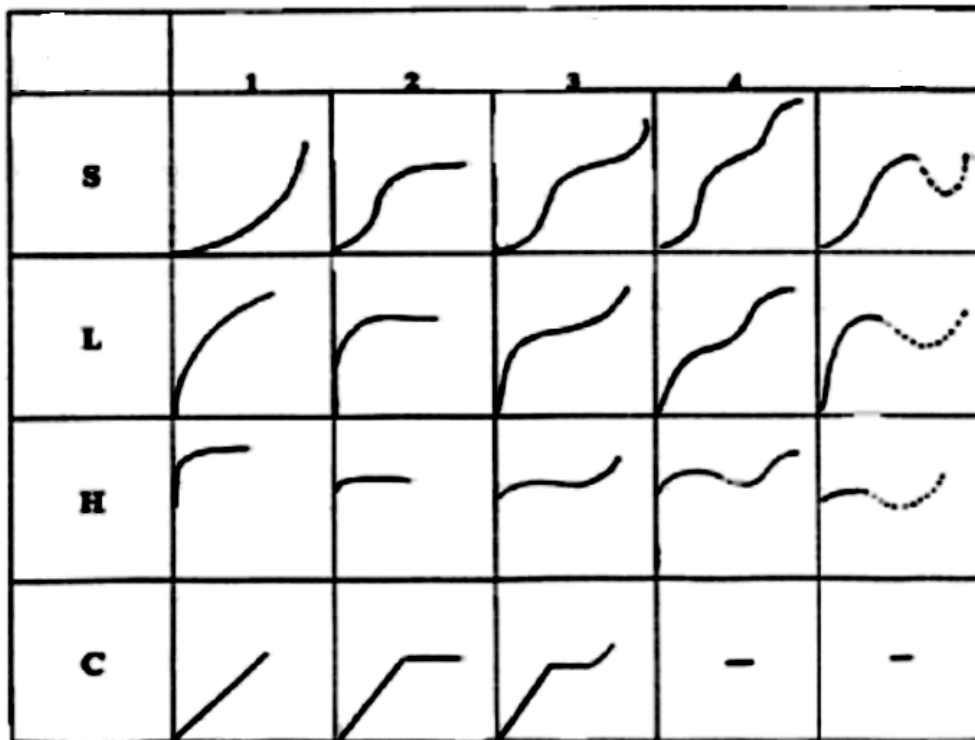


Figure I. 12: Classes des isothermes d'après Giles et al. [118].

I.10 Modélisation des isothermes d'adsorption

En 1918, l'isotherme proposée repose sur les hypothèses suivantes [119].

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par l'adsorbant.

I.10.1 Isotherme de Langmuir [120]

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de la surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits pour le cas des gaz. Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. Et cela a conduit à la déduction d'autres types de modèle d'adsorption. L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (1).

$$q_e = q_{\max} \cdot K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

La forme linéaire correspondante est donnée comme suit :

$$C_e / q_e = 1 / q_{\max} K_L + C_e / q_{\max} \quad (2)$$

K_L (L.mg⁻¹) : constante de Langmuir.

q_e (mg.g⁻¹) : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

q_{\max} (mg.g⁻¹) : capacité maximale d'adsorption.

C_e (mg.L⁻¹) : concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

Ce modèle peut présenter cinq types d'isothermes relatives aux divers modes de fixation du soluté sur le solide [121] tableau (I.4).

I.10.2 Isotherme de Freundlich [122]

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (2).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

K_F (L.g⁻¹) et n sont des constantes associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbât vis-à-vis de l'adsorbant qu'il faut évaluer pour chaque température par le tracé du graphe $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$.

L'équation de Freundlich (3) sous sa forme logarithmique est plus utile :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + (1/n) \cdot \text{Ln}C_e \quad (3)$$

I.10.3 Isotherme d'Elovich [123]

L'équation est basée sur le principe de la cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches décrite par la relation (4).

$$q_e / q_{\max} = K_E C_e \exp(-q_e / q_{\max}) \quad (4)$$

K_E (L.mg⁻¹) : constante d'équilibre d'Elovich

q_{\max} (mg.g⁻¹) : capacité maximale d'adsorption d'Elovich

q_e (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

C_e (g.L⁻¹) : concentration de l'adsorbât à l'équilibre Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximale peuvent être calculées à partir du tracé de Ln (q_e/C_e) en fonction de q_e .

I.10.4 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin (équation.5) suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich [124].

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \text{Ln} (A_T C_e) = B \text{Ln} A + B \text{Ln} C_e \quad (5)$$

b_T et A_T : constantes de l'isotherme de Temkin

R : constante des gaz parfaits (8.314 J. k⁻¹ mol⁻¹)

C_e (mg.L⁻¹) : concentration à l'équilibre et

T (K) : température absolue.

I.10.5 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) [125].

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich suppose une surface hétérogène et elle est exprimée par l'équation (6).

$$q_e = q_{\max} \exp (-K\varepsilon^2) \quad (6)$$

ε : Potentiel de Polanyi $\varepsilon = \text{Ln} (1+1/C_e)$

q_e (mg.g⁻¹) : quantité du polluant adsorbée par gramme d'adsorbant q_{\max} (mg.g⁻¹) : capacité maximale d'adsorption

C_e (mg.L⁻¹) : concentration à l'équilibre des ions métalliques en solution K (mol² k.J⁻²) : constante liée à l'énergie d'adsorption.

R (J.K⁻¹. mol⁻¹) : constante des gaz parfaits et T (K) : température absolue L'isotherme de D-R peut être exprimée par sa forme linéaire (équation.7).

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} q_{\max} - K\varepsilon^2 \quad (7)$$

K : est calculé à partir de la pente du tracé de $\text{Ln} q_e$ en fonction de ε^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ.mol⁻¹) peut être obtenue à partir des valeurs de K [126] en employant l'équation (8) [127].

$$E = 1/ [(2K)]^{1/2} \quad (8)$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique, mais l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [128].

- Si $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- Si E est entre 8 et 16 kJ.mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.
- Si $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la sorption est dominée par la diffusion intra particules [127].

I.10.6 Isotherme de Toth [129].

Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales à l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites.

L'application de cette équation (9) est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similaire à l'isotherme de Brunauer, Emmett et Teller « BET » qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir.

L'équation analytique du modèle est représentée par l'équation (9) suivante :

La modélisation des différentes isothermes est donnée sous forme linéaire (Tableau (I.4)).

Cette modélisation permet la détermination des constantes des différents modèles.

Tableau I. 4: Représentations graphiques des isothermes des différents modèles.

Modèle	Equation de l'isotherme	Graphe
Langmuir	$q_e = q_{\max} \cdot K_L C_e / (1 + K_L C_e)$ Type I Type II Type III Type IV Type V	$1/q_e = f(1/C_e)$ $C_e/q_e = f(C_e)$ $q_e = f(q_e/C_e)$ $q_e/C_e = f(q_e)$ $1/C_e = f(1/q_e)$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Temkin	$q_e = RT/b \cdot \ln A C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$
Dubinin-R	$q_e = q_{\max} \exp(-K\varepsilon^2)$	$\ln q_e = f(\varepsilon^2)$
Elovich	$q_e/q_{\max} = K_E \cdot C_e (-q_e/q_{\max})$	$\ln (q_e/q_{\max}) = f(q_e)$
B.E.T	$q/q_{\max} = K(C/C_o) / [(1-C/C_o)[1 + (K-1).C/C_o]]$	$C_e / [q_e(C_o - C_e)] = f(C_e/C_o)$

I.11 Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption n'est pas encore décrite de façon satisfaisante par des équations, mais elle est gouvernée par deux étapes qui sont :

- Transport de la molécule vers la particule, par agitation, s'il s'agit de charbon en poudre,

et par turbulence, s'il s'agit de charbon actif granulaire.

- Migration jusqu'au site d'adsorption par diffusion intra granulaire. La seconde étape est évidemment la plus lente, et ne peut pas être accélérée artificiellement. Deux modèles ont été formulés de façon détaillée.
- Le pore diffusion model (PDM) de Weber [131]: Dans le PDM, la molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores selon leurs axes. Au cours de sa migration, elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore par adsorption.
- Le homogeneous surface diffusion (HSD) de Sontheimer [132]: Dans le HSD, la molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où est supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite, la molécule adsorbée migre le long de la surface du pore, selon une loi de diffusion. Deux résistances sont rencontrées successivement: le premier est un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et le second est un coefficient de diffusion superficielle.

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q_t à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e . La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbé en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Les équilibres d'adsorption et la cinétique d'adsorption d'un matériau peuvent être modélisés. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (modèle de premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra-particulaires. La majorité des travaux consultés évalue le potentiel cinétique des bio-sorbants par le modèle cinétique d'ordre deux, le coefficient k_2 , qui est le paramètre du modèle, est encore en étude. Ce dernier est retenu comme paramètre de comparaison des adsorbants.

I.11.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle Lagergren) [133].

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation (12).

$$dq_t/dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (12)$$

k_1 (mn^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre.

q_t (mg.g^{-1}) : capacité d'adsorption à l'instant t

q_e (mg.g^{-1}) : capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (12) donne la forme linéaire (13) [133]:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - (K_1 / 2.303) \cdot t \quad (13)$$

I.11.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay [134, 135] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Ces deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés minéraux et organiques sur les différents adsorbants. Le modèle de pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est donné par la formule (14).

$$dq_t / dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

L'intégration de l'équation (14) donne la forme linéaire (15) [136].

$$t / q_t = 1 / (K_2 \cdot q_e^2) + (1 / q_e) \cdot t \quad (15)$$

q_t (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps

t . q_e (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

t (min) : temps en minute.

K_2 ($\text{g.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$) : constante de vitesse.

I.11.3 Modèle cinétique de second ordre

Dans l'équation (16), q_{exp} est une valeur expérimentale déduite pour une concentration C_0 du métal au temps d'équilibre, et $q_{\text{e(cal)}}$ est la quantité d'adsorption maximale déduite graphiquement.

$$1/(q_{\text{ex}} - q_t) = 1/q_e + k_2 t \quad (16)$$

q_{ex} (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t_{eq} .

q_e (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée calculée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

q_t (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (min).

k_2 ($\text{g.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$) : constante de vitesse.

Remarque :

Le tracé des graphes des équations linéaires des différents modèles cités, en fonction du temps permet de déterminer la constante de vitesse et de déduire la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (théorique) correspondante à chaque modèle. La comparaison des quantités adsorbées théoriques et expérimentales à l'équilibre et la linéarité du graphe nous renseigne sur le modèle qui décrit mieux les résultats expérimentaux.

I.11.4 Etape limitante du mécanisme d'adsorption

Le modèle de la diffusion intra-particules (transport interne) est proposé par Weber et Morris [137, 138]. Il est représenté par l'équation (17).

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (17)$$

k_{int} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) et C : sont des constantes du modèle diffusion intra-particules est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Si la courbe de ce modèle présente une multi linéarité cela indique l'existence de plusieurs types d'adsorption qui sont :

- La première étape de la courbe est légèrement concave est attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée).
- La deuxième étape de la courbe est linéaire et correspond à une adsorption contrôlée par le phénomène de diffusion intra-particules (adsorption graduelle).
- La troisième étape de la courbe forme un plateau qui correspond à l'équilibre.
Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule (18) :

$$D = 0.03 r_0^2 / t_{1/2} \quad (18)$$

$t_{1/2}$ (s) : temps de demi-réaction.

r_0 (cm) : diamètre des grains de l'adsorbant.

D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) : coefficient de diffusion intraparticules.

Si la diffusion intra particulaires est impliquée dans le processus de sorption, le tracé de la fonction $q_t = f(t^{1/2})$ donnera un tracé linéaire. Cette étape est limitante si la droite passe par l'origine. Dans le cas où la droite ne passe pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Il y a d'autres mécanismes qui sont impliqués [139, 140].

Si le processus d'adsorption est contrôlé par le transport externe (résistance due à la

couche limite), le tracé du logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps $\text{Ln}C_f = f(t)$ doit être linéaire [141].

I.11.5 Modèle de diffusion dans le film liquide [142].

Le modèle de diffusion dans le film liquide est régi par la relation (19).

$$\text{Ln}(1-F) = -K_{fd} \cdot t \tag{19}$$

$F = (q_t/q_e)$: fraction partielle à l'équilibre.

K_{fd} : constante de vitesse obtenue en traçant $-\text{Ln}(1-F)$ en fonction de t , si la courbe est une droite l'adsorption est contrôlée par un phénomène de diffusion dans le film liquide.

I.11.6 Modèle d'Elovich [143].

Le modèle d'Elovich est représenté par l'équation (20).

$$q_t = (1/\beta) \text{Ln} \alpha \cdot \beta + (1/\beta) \text{Lnt} \tag{20}$$

α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) : taux d'adsorption initiale

β ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) : constante reliée à la surface et à l'énergie d'activation de la chimisorption

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention.

Néanmoins, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes.

I.11.7 Modèle de Freundlich modifié [144].

Le modèle de Freundlich modifié est présenté par l'équation (21).

$$\text{Ln}q_t = \text{Ln}(K_F \cdot C_o) + 1/m \cdot \text{Lnt} \tag{21}$$

K_F et m : constantes du modèle

C_o ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : concentration initiale

L'application de ces différents modèles cinétiques sous forme linéaire par le tracé de la quantité adsorbée en fonction du temps. Le graphe obtenu permet de déterminer les quantités théoriques adsorbées et les constantes des modèles par identification des équations linéaires des modèles avec celles déduites des courbes de régression.

Le calcul d'erreurs, les coefficients de corrélation R^2 déduits des courbes de régression et la comparaison des capacités d'adsorptions expérimentale et théorique nous permet de retenir le modèle cinétique qui décrit le mieux les résultats expérimentaux. Pour mieux comprendre le processus d'attraction entre les sites de charges opposées de l'adsorbant et de l'adsorbât, nous avons appliqué le modèle de diffusion interne et externe afin de proposer l'étape prédominante dans le phénomène d'adsorption.

I.12 Les adsorbants les plus utilisés

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. En général, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention).

Néanmoins, Gadd [145] et Crini [146, 147] ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

- a) être bon marché et facilement disponible ;
- b) posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- c) être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- d) présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- e) présenter des sélectivités importantes ;
- f) être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...).
- g) être facilement régénérable si besoin.

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ses caractéristiques [146]. De plus, si on se place uniquement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre.

a. Bio-Adsorbants

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans [148]. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions

chimiques très réactives.

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écaillés de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques. En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber.

I.12.1 Les supports naturels (biosorption)

Depuis la mise en évidence des matériaux adsorbant vers la fin du 18^{ème} siècle, la préparation et l'utilisation de ces matériaux dans divers domaines n'a cessé de se développer. Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'environnement qui constitue le cadre de vie de la population et de ce fait, on vise souvent à éliminer les déchets d'origines diverses ou plutôt à les valoriser et rendre leur recyclage possible et économique [149].

I.12.2 Définition la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants qui sont généralement coûteuses. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [150]. Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [151].

I.12.3 Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature. Ils sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce

sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes, les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des noix...exc [152,153].

I.12.4 Classification des biosorbants

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

I.12.4.1 Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico- chimiques [153]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [153].

I.12.4.2 Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [153]. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle[153].

I.12.5 Propriétés des biosorbants

I.12.5.1 Propriétés physiques

a. La structure poreuse

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $m^2.g^{-1}$ et cm^3g^{-1} , respectivement [152].

Le tableau regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

b. La surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche [152].

Tableau I. 5: Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Les biosorbants	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_t ($cm^3.g^{-1}$)	ρ (kg/m^3)
Ecorces de mandarine	119,3	0,38	/ [67]
Noyau d'olive	0,187	/	1,25 [68]
Déchet de maïs	37 – 43	0,31 – 0,65	/ [69]
Coquilles de graine	614,01	0,4722	/ [70]

I.12.5.2 Propriétés chimiques des biosorbants

a. Composition élémentaire

La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le Tableau (I.6). Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation.

Tableau I. 6: Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.

Les biosorbants	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchet de maïs	46,1 ± 0,04	6,1 ± 0,04	/	1,2 ± 0,02 [69]
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30 [66]
Coquilles de graine	36,623	5,785	49,501	[71]
Charbon actif	97,05	/	1,48	1,625
Charbon actif commercial	88,17	0,80	3,34	[70]

b. Chimie de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés

chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique [154].

c. la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau.

Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe ligno cellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes

- **Le tanin** se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante. Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'effluent à traiter.
- **La lignine** est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants.
- **La cellulose** est un glucide qui est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes.

La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [155]. ont d'ailleurs noté la faible efficacité du coton, constitué à 90% de cellulose pour l'adsorption de polluants métalliques.

- **L'hémicellulose**, polysaccharide plus complexe que la cellulose, peut aussi se retrouver dans le tissu de certains végétaux.

d. Le point de charge nulle (pH_{pznpc})

La charge de surface d'un adsorbant, 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 pH_{pznpc} (point of zero net proton charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le pH_{pznpc} caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au pH_{pznpc}, la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au pH_{pznpc}, elle est négative (alcalinité).

I.12.6 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse**I.12.6.1 Fraction soluble**

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement des eaux.

La fraction soluble des biosorbants est en générale majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) [156], ou par la teneur en carbone organique dissous.

I.12.6.2 Gonflement

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec le solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu [157]. Il est exprimé par le rapport de volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en litfixe.

I.12.6.3 Capacité de rétention d'eau (CRE)

La capacité de rétention d'eau (CRE) correspond à la quantité d'eau présente dans le matériau, après l'application d'une force physique de type centrifugation. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres intrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants.

I.12.7 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption.

La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et les polluants.

I.12.7.1 La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec. L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbât, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption.

I.12.7.2 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée par un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (Modèle du premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire.

I.12.8 Modification des biosorbants

En vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports naturels, plusieurs travaux ont examiné la possibilité de modifier leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports naturels passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées sont :

I.12.8.1 procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physico-chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 et H_2S), des bases ($NaOH$, KOH et $Ca(OH)_2$), des sels ($CaCl_2$ et $NaCl$), des aldéhydes ($HCHO$ ou CH_2O), des alcools (CH_3CH_2OH), et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO_2 , N_2 etc.

Tableau I. 7: Propriétés des adsorbants étudiés [158].

Propriétés	Noyaux d'abricot
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	813.69
Diamètre moyen des pores (nm)	34.70
Volume total des pores ($mL.g^{-1}$)	0.427
Indice diode ($mg.g^{-1}$)	400.0
Densité apparente ($g.mL^{-1}$)	0.80

CHAPITRE II
Matériels et Méthodes

II.1 Introduction

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élimination d'un colorant de textile: c'est l'Acide Rouge en solution aqueuse par trois matériaux : déchets d'origine agricoles (noyaux d'abricot) et deux types de nano-composites polymères/argile : styrène avec méthyl méthacrylate (ST+MMA/argile) et méthyl méthacrylate (MMA/argile). L'approche utilisée a été la détermination des cinétiques et des équilibres de sorption en conditions batch. Avant cette étude nous avons d'abord caractérisé ces adsorbants par différentes méthodes. Nous avons aussi cité

les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ce colorant.

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.

II.2 Préparation des solutions

Pour réaliser les différents expériences de sorption, on a préparé des solutions mères en colorant bleu de méthylène d'un volume de 1 L à une concentration $C_0 = 1000$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 1g de colorant dans 1 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

II.3 Préparation des matériaux

Concernant le choix des déchets utilisés comme sorbants dans ce présent travail, on a pris en considération les paramètres suivants :

- La disponibilité locale de ses substances en grande quantité ;
- Valoriser les déchets agricoles;
- Comparaison les résultats obtenues avec des nanocomposites;

Ainsi, le déchet et les matériaux choisis et utilisés dans ce travail sont :

- Noyaux d'abricot ;
- Styène avec méthyl méthacrylate (ST+MMA) ;
- Argile avec méthyl méthacrylate (MMA+Argile) ;

Les noyaux d'abricot sont préparés comme le procédé suivant :

II.3.1 Lavage

Lavés plusieurs fois à l'eau courante pour éliminer les poussières et les impuretés adhérentes, ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis rincés à l'eau distillée.

Mis en contact avec d'eau oxygéné pendant 48heures, pour éliminer les huiles résiduelles et les matières organiques, et enfin lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois.

II.3.2 Le séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, entre 50 et 60°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.

II.3.3 Le Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2mm.

II.3.4 Tamisage

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées au moyen d'un tamis dont la dimension des mailles correspond à un diamètre égal à 90µm.

Pour les nanocomposites ces matériaux ont été broyés et tamisés à des particules inférieures à 90µm de taille.

II.4 Matériels utilisés

II.4.1.1 Appareillage électrique

- pH-mètre HANNA instrument 211.
- Balance modèle KERN& Sohn GmbH AB1360033.
- Agitateur plaque chauffante, SCILOGEX MS-S
- Etuve modèle FN 500.
- Spectrophotomètre UV visible (SHIMADZU UV- 2401 PC).
- FTIR-8300 E SHIMADZU CORPORATION(Japan).
- DRX
- ATG

II.4.1.2 Verrerie

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

II.4.1.3 Autres accessoires

- Cuve,
- Paires,
- Thermomètre,
- Barreaux magnétiques,
- Pissette,
- Passoires,
- Spatule,

II.4.2 Spectrophotomètre

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre de type (SHIMADZU UV- 2401 PC) piloté par un ordinateur ; c'est un spectrophotomètre à double faisceaux ; une source de lumière blanche émet un rayon lumineux; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1cm.



Figure II. 1: L'appareil d'UV/Visible (SHIMADZU UV-2401PC).

II.5 Méthodes d'analyse

II.5.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

II.5.1.1 Principe d'une détermination par spectroscopie d'absorption

Un échantillon de la substance à examiner est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé.

II.5.1.2 La loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du

faisceau incident émergent I est plus faible (voir figure II.2).

Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = KCI$$

Avec :

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

I₀: intensité du faisceau incident (A) ;

k : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l.cm-1.g-1) ;

C : concentration massique du composé dosé (g/l) ; l : épaisseur de la cuve (cm).

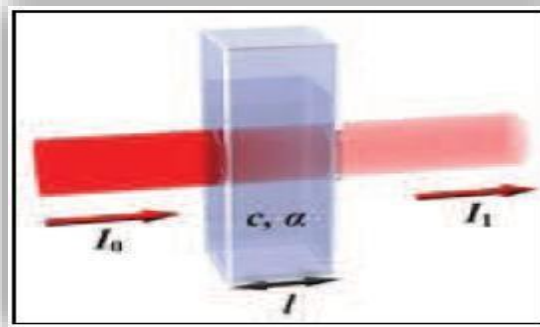


Figure II. 2: La loi de Beer Lambert

Des écarts par rapport à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, une insuffisance de résolution ou des problèmes instrumentaux.

II.5.1.3 La mesure d'absorbance

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

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

II.5.2 pH mètre

L'instrument Hanna pH 211 est un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur conçu pour la mesure du pH et de la température. Les mesures du pH sont compensées en température, manuellement ou automatiquement grâce à la sonde de température. L'instrument est équipé de larges afficheurs à cristaux liquides, permettant d'afficher



Figure II. 3: pH-mètre (HANNA instrument 211).

simultanément le pH. L'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4 et 10.

II.6 Méthode de caractérisation

II.6.1 Analyses thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère d'azot.



Figure II. 4: L'appareil d'ATG.

Pour notre échantillons (NA) les courbes thermogravimétriques (TG) et dérivées (DTG) (sous atmosphère inerte (N_2)) de NA (figure III.5) montrent trois étapes de dégradations liées à des pertes de masse suivantes:

La première perte observée est dans l'intervalle de température de 50-200 °C . Cette perte de masse est attribué à la désorption de l'eau adsorbée sur la surface des particules de NA .

le deuxième est entre 250 et 400 °C est attribuée à la dégradation des matières organiques contenant les noyaux d'abricot. Le troisième perte est situé à des températures supérieur à 400 °C est attribuée à la décomposition de lignins.

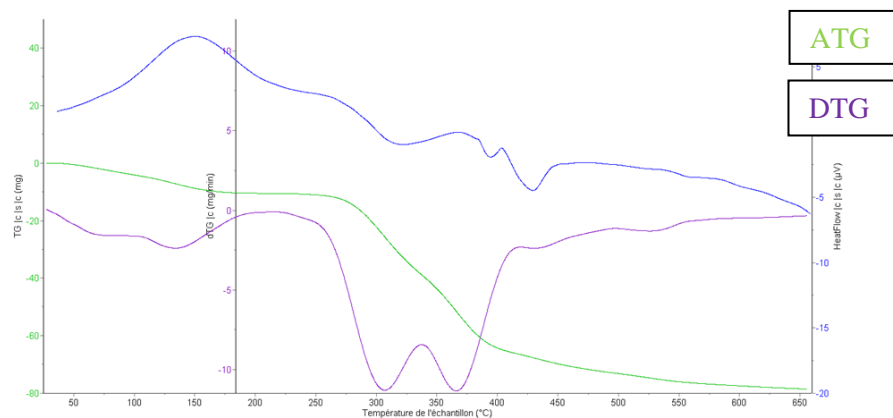


Figure II. 5: courbes ATG/DTG de NA

II.6.2 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportement actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards). Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [16] :

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.



Figure II. 6: L'appareil DRX.

II.6.2.1 Principe d'obtention des spectres :

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une

anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur une porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n.\lambda \tag{1}$$

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ;

θ : Angle de diffraction ;

d_{hkl} : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l ;

n : Nombre entier.

Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical (La figure II.7) présente un schéma simplifié du diffractomètre utilisé.

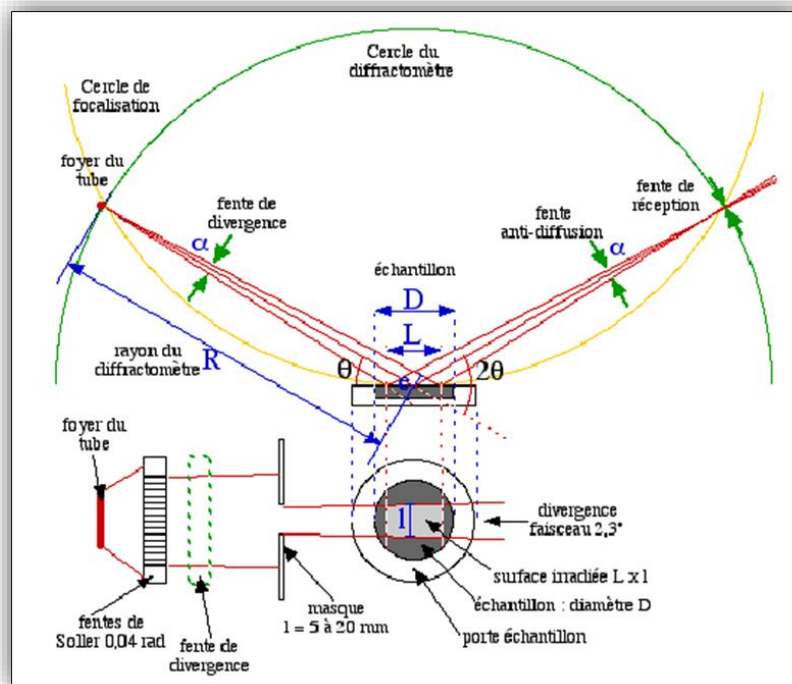


Figure II. 7: Schéma du principe du diffractomètre.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et de traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances inter réticulaires (d) aux angles (2θ) enregistrés.

La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases

cristallines présentes de l'échantillon analysé.

Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable.

La pureté et la bonne cristallinité de nos échantillons sont systématiquement contrôlés par diffraction des rayons x sur poudre à température ambiante.

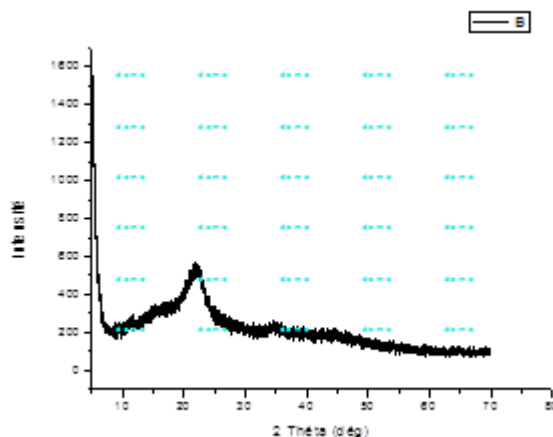


Figure II. 8: Spectre DRX de NA.

Le spectrogramme DRX montre clairement qu'il y a une phase cristalline dans ce matériau (NA) car il y a un pic large situé à $2\theta = 22^\circ$.

II.6.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et, en particulier, sur la chimie des surfaces des catalyseurs hétérogènes.



Figure II. 9: L'appareil de FTIR (SHIMADZU CORPORATION FTIR-8300).

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance

T_r , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence I_0 , ainsi :

$$T_r = I / I_0 \quad (1)$$

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier **FTIR-8400s** (Figure II.10), sur un spectromètre **PYE UMCAM PHILIPS**, dont l'étendue est située entre 4000 et 400 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).

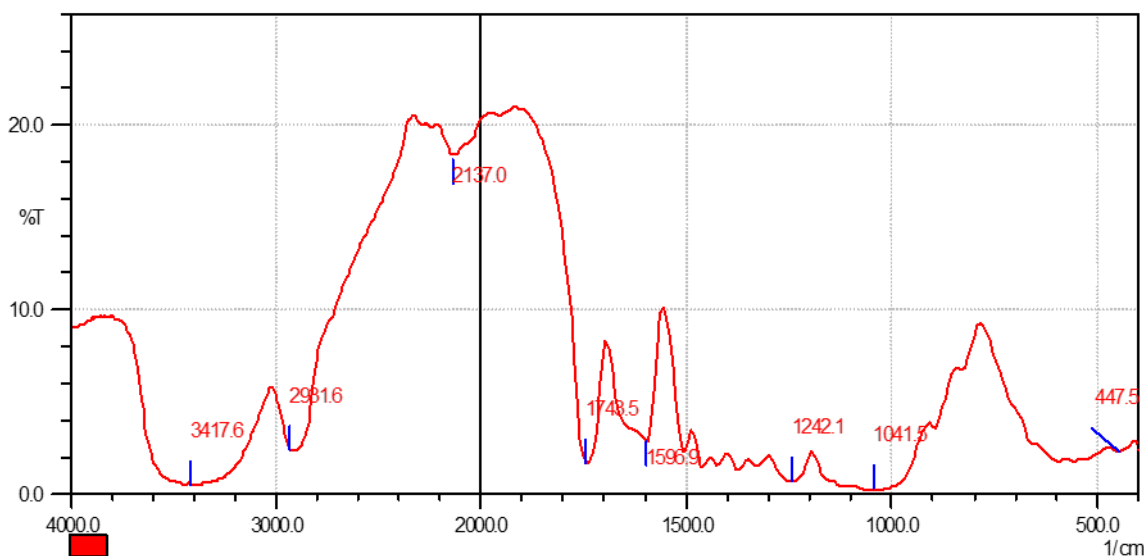


Figure II. 10: Spectre Infra-Rouge de NA.

Le spectre IRTF de NA à été représentés sur la figure II.10.

Les principales bandes apparues dans ce spectre sont :

Une bande large avec un maximum à 3417 Cm^{-1} est attribuée à les fonction O-H de ce matériaux (OH de l'eau physosobé et OH de la surface extérieure de ce matériau)

Une bande vers 2981 cm^{-1} est liée à la vibration d'élongations des groupements C-H de les chaînes alkyl.

Les bandes (1743 et 1596 cm^{-1}) sont attribuées à les fonctions C=O et C=C respectivement.

Des autres bandes faibles ; 1242 cm^{-1} (CH₃), 1041 cm^{-1} (C-O) et 447 cm^{-1} (P-O).

II.6.4 Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène (mesure du Surface spécifique)

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques par rétention. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées dans sa détermination.

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est C₁₆ H₁₈ ClN₃ S et sa masse molaire est de 319.85 mol.g^{-1} . son numéro de cas (CAS 61-734). La structure moléculaire de ce colorant est comme représentée sur la figure II.11.

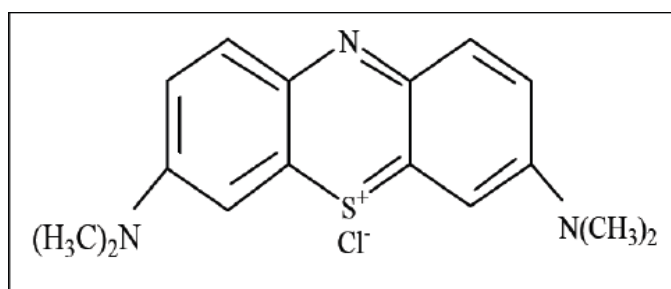


Figure II. 11: Formule chimique du bleu de méthylène.

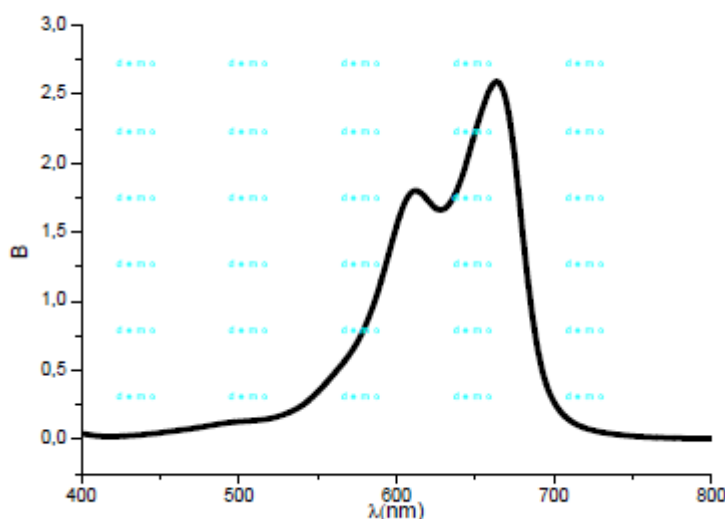


Figure II. 12: Spectre d'absorption en UV-visible du colorant spectre de Bleu Méthylène.

On utilise une spectrophotométrie (SHIMADZU UV-2401PC) pour déterminer les absorbances de solution colorée de Bleu Méthylène. Pour cela on prépare d'abord une solution mère de BM avec une concentration de 1g.L^{-1} , à partir de cette solution on prépare

des solutions filles diluées dans des fioles de 25 mL.

La figure II.13 suivant présent la courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène.

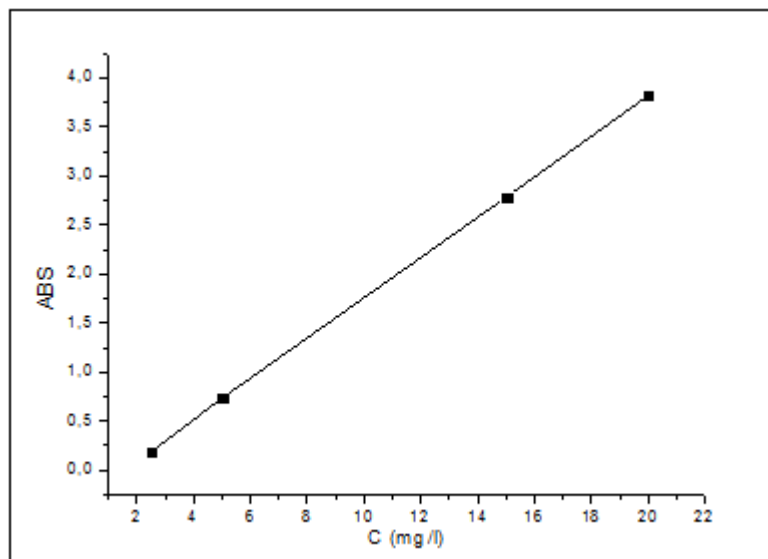


Figure II. 13: courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène.

La courbe est une droite passe par l'origine, avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2=0,999$). $Abs=0,2068x - 0,3165$.

II.6.4.2 Adsorption de Bleu Méthylène par NA et MMA+Argile

Une solution mère de BM avec une concentration de $1g.L^{-1}$. Cette solution a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée sur les NA et MMA+Argile. Des études d'adsorption ont été réalisées avec 0.05g de NA et 0.02 de MMA/Arg introduit dans 25 mL de solution de BM avec différentes concentrations initiales entre (5 – 500 $mg.L^{-1}$). Le pH des solutions a été ajusté à $pH = 6$, en utilisant des solutions d'acide nitrique (0,1 et 1 $mol.L^{-1}$) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 et 1 $mol.L^{-1}$).

L'équilibre d'adsorption du BM sur les matériaux a été atteint après 18 h d'agitation à $20^{\circ}C$ et à 300 t/mn. Après filtration, les concentrations à l'équilibre de BM ont été déterminées par spectrophotométrie (SHIMADZU UV- 2401PC) à 664 nm. Cette longueur d'onde correspond au pic d'absorption maximum du BM. La quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur NA et MMA+Argile (q_e en $mg.g^{-1}$).

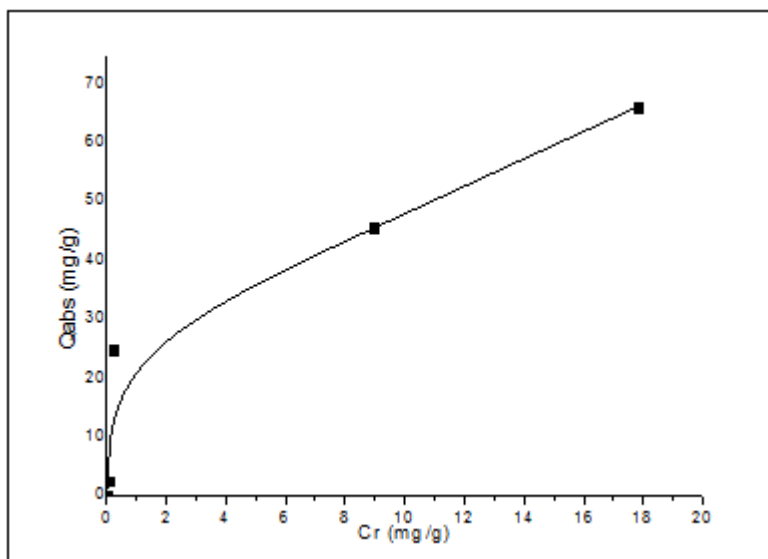


Figure II. 14: Isotherme expérimentale d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu Méthylène (BM) sur les NA.

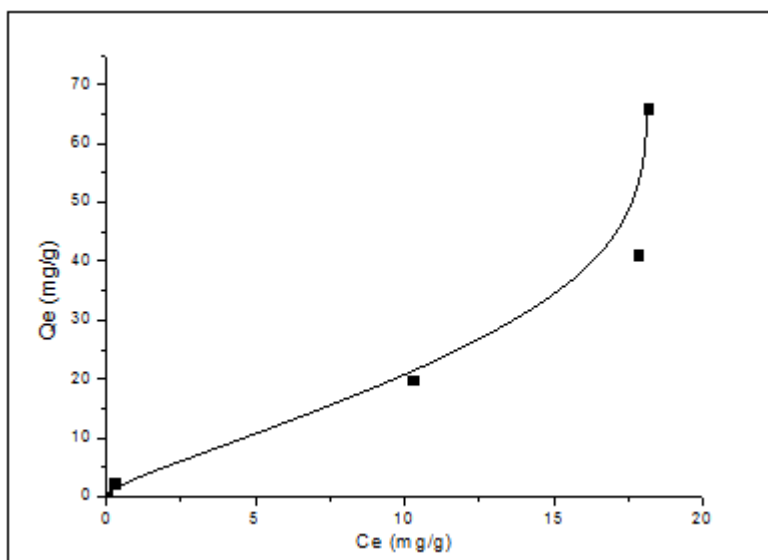


Figure II. 15: Isotherme expérimentale d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de Méthylène (BM) sur les MMA+Argile.

La quantité maximale de BM adsorbé par MMA/argile et noyaux d'abricot sont 65 mg/g et 60 mg/g respectivement permettent l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (S_{BM}) à partir de l'équation :

$S_{BM} = q_m \times A_m \times 6.02 \times 10^{23} / M_{BM}$, avec une surface moléculaire du BM (A_m) de 1,30 nm² et une masse molaire (M_{BM}) de BM de 319,85 g.mol⁻¹.

Tableau II. 1 : Paramètres de Langmuir pour une modélisation des isothermes d’adsorption du bleu de méthylène par NA, ST+MMA et MMA+Argile.

Matières adsorbants	Aire de la surface couverte par le bleu de méthylène
	S _{BM} (m ² /g)
NA	159.040
ST+MMA	/
MMA+Argile	161.48

II.6.4.3 Les valeurs de pH du point de charge zéro (PH_{pzc}) des NA, ST+MMA et MMA.

Le point de charges nulles pH_{pzc} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Cette méthode consiste à ajouter une solution d’acide Chlorhydrique HCl (0.1 ou 1N) ou de soude (0.1 ou 1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 25 mL pour justifier le pH (2-12). Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,075g de NA, ST+MMA/Arg et MMA+Argile.

L’ensemble est laissé sous agitation pendant 48 heures, et le pH final est alors noté par PH-mètre (HANNA instrument pH 211).

Tableau II. 2: Les valeurs de pH du point de charge zéro (PH PZC) des NA, ST+MMA/Arg et MMA+Argile.

Matières	(pH pzc)
NA	7
MMA+Argile	6.78
ST+MMA	6

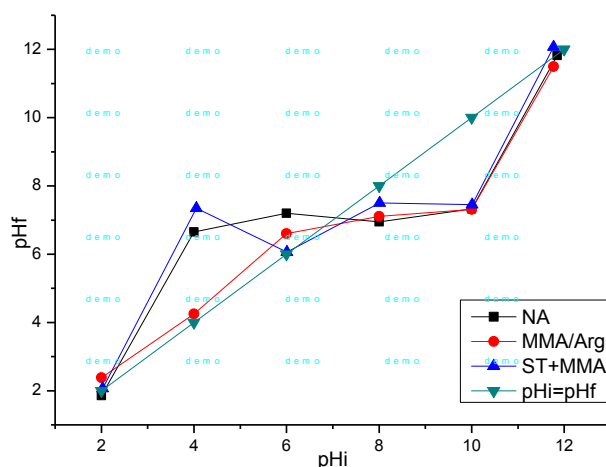


Figure II. 16: Les variations de pHf en fonction de pHi des échantillons.

CHAPITRE III
Résultats et Discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, Tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption d'Acide Rouge (colorant anionique) comme polluant organique, sur les noyaux d'abricots comme matériaux naturels adsorbants, MMA+Argile et ST+MMA/Arg. une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

III.2 Adsorption d'Acide Rouge sur les noyaux d'abricot, ST+MMA et de MMA+Argile

III.2.1 Choix des colorants

Le choix du colorant répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau,
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible,
- Stabilité permanente.

III.2.2 Caractéristiques physico-chimiques du colorant d'Acide Rouge

L'acide Rouge est un colorant azoïque de nature anionique (acide). Le choix du colorant étudié répond au critère suivant :

- Solubilité élevée dans l'eau

Il est soluble dans l'eau grâce au groupement sulfonate qui rend la molécule anionique soluble en milieux aqueux.

L'ensemble de leurs propriétés sont récapitulés dans le tableau (III.1).

Table III. 1: Caractéristiques physico-chimiques d'Acide Rouge.

Nom commercial	Acide Rouge 336
Nom chimique	sodium 6-amino-5- [[4-chloro-3-[(2,4 diméthylphényl) amino] sulphonyl]phényl]azo]-4-hydroxynaphthalene-2-sulphonate
Index de Couleur (C.I)	Acid Red 336
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₄ O ₆ S ₂ , Na
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	587,97
Couleur	Rouge foncé
λ max(nm)	501.5
Utilité	Colorant pour textile (polyamide)

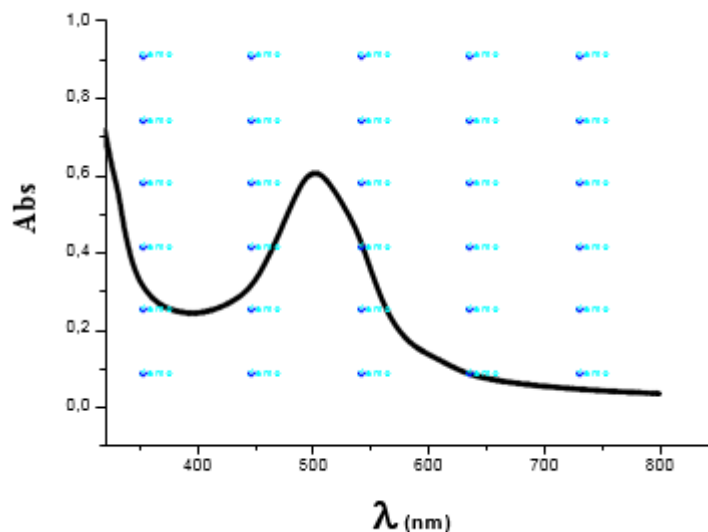


Figure III. 1: Spectre d'absorption UV-visible du colorant spectre d'Acide Rouge.

III.2.3 Produits utilisés

Table III. 2 : produits et propriétés.

Propriétés des produits

L'acide chlorhydrique (HCl) Densité : 1,19

Pureté : 37%

Masse molaire : 36,5g/mol

La soude (NaOH) Pureté : 97%

Masse molaire : 40g/mol

L'acide nitrique (HNO₃) Densité : 1,33

Pureté : 52,5%

Masse molaire : 63,01g/mol

Le chlorure de sodium (NaCl) Pureté : 99,5%

Masse molaire : 58,44g/mol

III.3 Protocoles expérimentaux

III.3.1 Préparation des solutions du colorant Acide Rouge

La solution mère en Acide Rouge a été préparée par dissolution d'une masse précise de leur sel dans l'eau distillée. Nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère de colorant à une concentration de 1 g.L^{-1} . Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées. Une courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles.

III.3.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage de colorant, nous avons déterminé la valeur de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions de colorants. Nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1000 mg.L^{-1} , à partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions étalons "filles", de concentration comprise entre 5 et 100 mg.L^{-1} . Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie (SHIMADZU UV-2401 PC) à une longueur d'onde de 501.5 nm (AR).

Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ($A = f(C)$) et qui obéit à la relation de B er- Lambert. Les courbes d'étalonnage des colorants sont montrées sur les figures III.2.

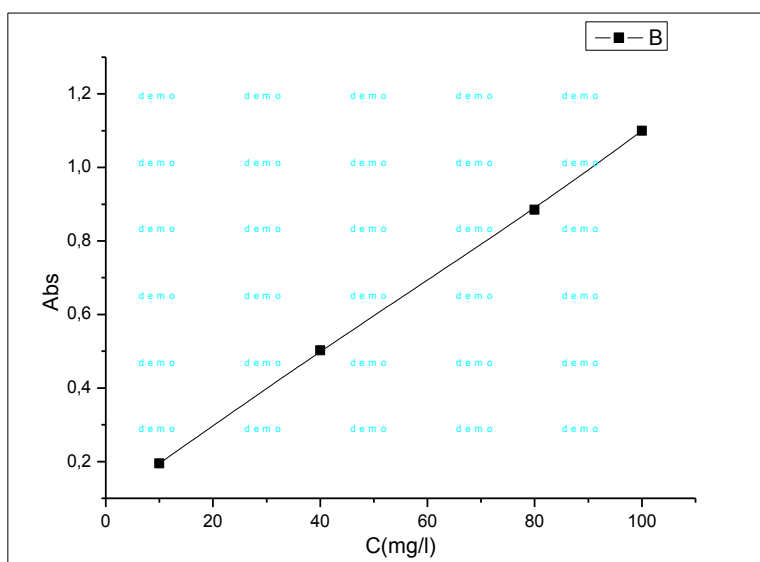


Figure III. 2: courbe d'étalonnage d'AR. ($R^2 = 0,9997$) $Abs=0,01x + 0,0971$.

III.4 Protocole expérimental d'adsorption en « batch »

Les essais d'adsorption de colorant AR sur les NA, STT+MMA/Arg et MMA+Argile en poudre, ont été réalisés en batch dans des béchers en verre de 100 ml, un échantillon de 0.05 g de NA et 0.02 de ST+MMA et MMA+Argile sont introduits dans 25 ml des solutions d'AR de concentrations initiales connues C_0 (en mg/L). Le pH initial des solutions a été ajusté à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA pH 211 », en utilisant des solutions d'acide nitrique (1 M et 0,1M) et d'hydroxyde de sodium (1 M et 0,1M). La série de béchers fermés avec un para-film est disposée sur une plaque d'agitation multipostes de DBO (6 postes) de température constante de 20 °C et de vitesse de 300 tr/min. Dans la majorité des tests d'adsorption, nous avons choisi un temps de 12 heures afin de s'assurer l'équilibre entre les différentes phases. Les suspensions sont filtrées à l'aide de filtre en microfibre de verre de porosité 1 μm (PALL, type A/E, P/N 61631). Les filtrats sont ensuite analysés par un spectrophotomètre UV- visible (SHIMADZU UV-2401PC) afin de déterminer les concentrations résiduelles du colorant en solution.

La quantité (q_t) des colorants adsorbés par les adsorbants est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = [(C_0 - C_e)v]/m$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée de colorant par gramme d'adsorbant (mg. g⁻¹) ;

C_0 : concentration initiale du colorant (mg. L⁻¹) ;

C_e : concentration résiduelle en colorant à l'instant t (mg. L⁻¹) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

Par cette méthode, nous avons réalisé :

- En premier lieu l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption.
- Ensuite, les cinétiques d'adsorption.
- Effet de la quantité d'adsorbant.
- Effet de la salinité.
- Enfin, nous avons réalisé les isothermes d'adsorption de nos supports, ceci afin d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de ces derniers.

III.4.1 Effet du pH sur l'adsorption de colorant AR et identification du mécanisme d'adsorption

L'élimination des colorants par le phénomène d'adsorption dépend du pH qui est un paramètre important dans toute étude d'adsorption, qui conditionne à la fois l'état de la surface du solide (influence de la charge de surface des adsorbants) ainsi que l'état moléculaire dans lequel se trouve le composé présent dans la solution. Il peut donc affecter la capacité d'adsorption du solide. Pour compléter l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption d'AR par les NA, ST+MMA/Arg et MMA+Argile, nous avons étudié l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption. Nous effectuons la même procédure en batch, le pH initial des solutions du colorant de concentration initiale constante 200 mg.L^{-1} a été varié aux valeurs désirées de 2 à 12 par ajustement par addition de HNO_3 (1M et 0.1M) ou NaOH (1M et 0.1M) selon le cas.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume des solutions 25 ml.
- Masse des adsorbants 0,05 g de (NA) et 0.02 g de ST+MMA/Arg et MMA+Argile.
- Température $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Vitesse d'agitation = 300 tr/min.
- Temps de contact = 18h.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3, III.4, III.5.

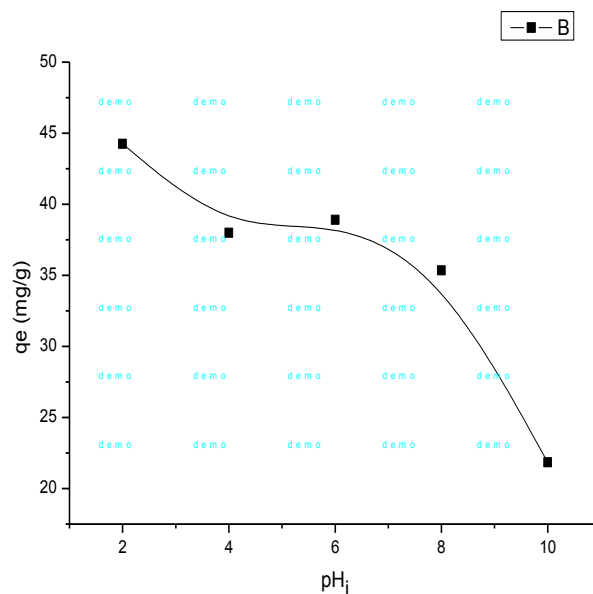


Figure III. 3: effet de pH sur l'adsorption d'AR par NA.

Pour les NA, Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption optimale d'acide rouge (44 mg/g à pH=2) a été observée à des valeurs de $pH \leq 7$ (PCN). Cette capacité est diminuée jusqu'à environ (22 mg/g à pH=10) ou les valeurs de pH sont supérieures à 7. Lorsque le pH initial de la solution diminue, le nombre des charges négatives à la surface des noyaux d'abricot va diminuer, alors que les charges positives vont augmenter. Ce comportement favorise bien l'adsorption d'un colorant anionique (AR), en raison de la présence d'attraction électrostatique [159].

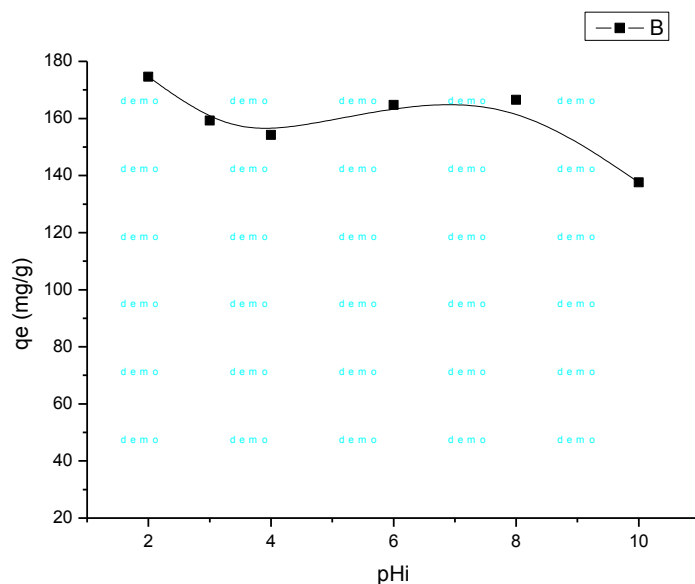


Figure III. 4: effet de pH sur l'adsorption d'AR par ST+MMA.

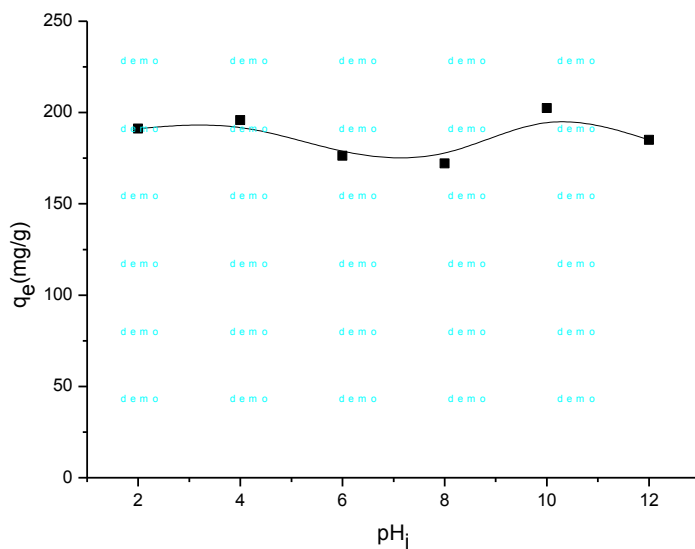


Figure III. 5: effet de pH sur l'adsorption d'AR par MMA+Argile.

Les figures III.4, III.5 représentent l'influence des pH de la solution sur les capacités d'adsorption de MMA/Arg et MMA+St/Arg. Elles montrent que l'adsorption est insensible aux variations de grande gamme de pH (2-10). Ce résultat montre qu'il ya un autre mécanisme

d'adsorption de AR sur les deux nanocomposites, c'est l'adsorption chimique entre le colorant et l'alkyl ammonium contenu dans ces nanocomposites. Ces mécanismes ont été rapportés pour expliquer l'adsorption des divers colorants ; Rouge 141 [160], rouge 2 [161.], réactif bleu 19 [160], et tannins [162], par les argiles modifiées par des alkyl ammoniums.

Alors, pour les deux nanocomposites ; l'adsorption chimique entre le AR et l'alkyl ammonium contenu dans les nanocomposites est le mécanisme le plus proposé.

III.4.2 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation d'adsorbant par l'adsorbant. Elle permet également de déterminer, de façon comparative, les quantités de colorant adsorbées en fonction du temps de contact. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. La procédure expérimentale suivie est simple et consiste à mettre en contact, 0,05g NA et 0.02 ST+MMA et MMA+Argile avec 25 ml de solution de colorant à des concentrations initiales égales à 25, 50, 100 et 200 mg.L⁻¹. Les suspensions sont agitées pendant des durées variables allant de 2 à 180 min. La quantité de colorant adsorbée en fonction du temps $q_t = f(t)$ sont indiqués sur la figure III.6, III.7, III.8.

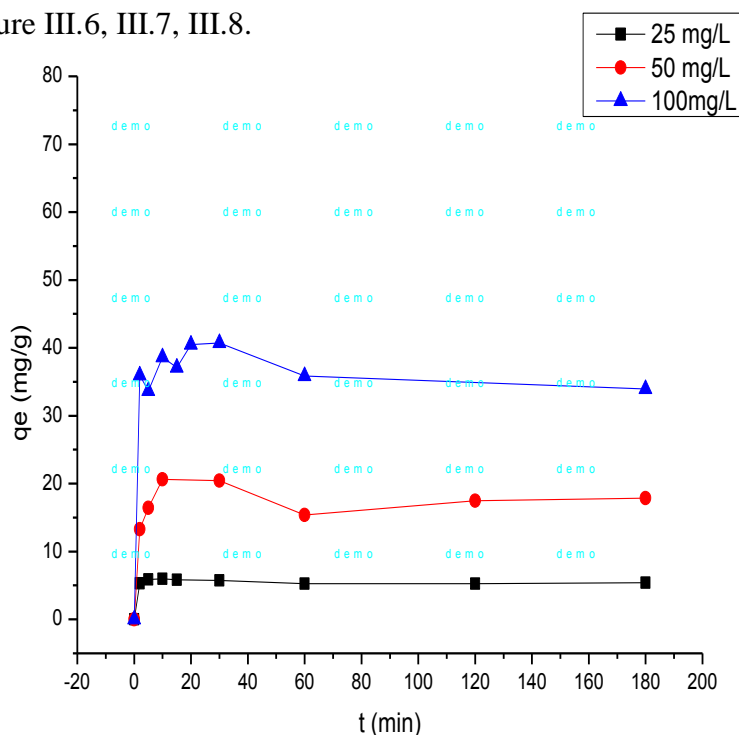


Figure III. 6: Cinétique d'adsorption d'Acide rouge sur NA.

La figure III.6 représente la cinétique d'adsorption d'AR sur NA. Elle montre que l'augmentation du temps de contact (RA-NA) entraîne une amélioration de l'élimination du colorant par cet adsorbant, ainsi que l'adsorption se fait très rapidement en début du processus en premier 15 minutes de contact et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. D'où après 60 minutes le système colorant-adsorbant atteint à l'équilibre.

L'équilibre d'adsorption est atteint après 60 minutes de contact.

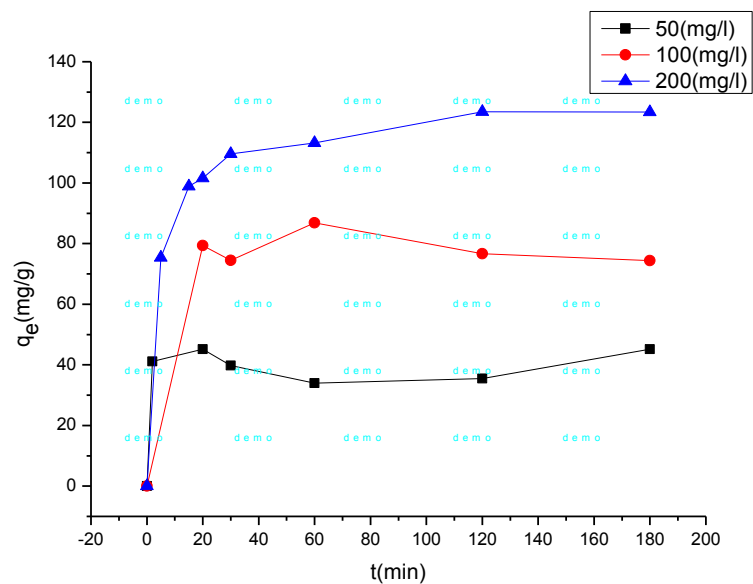


Figure III. 7: Cinétique d'adsorption d'Acide rouge sur ST+MMA/Arg.

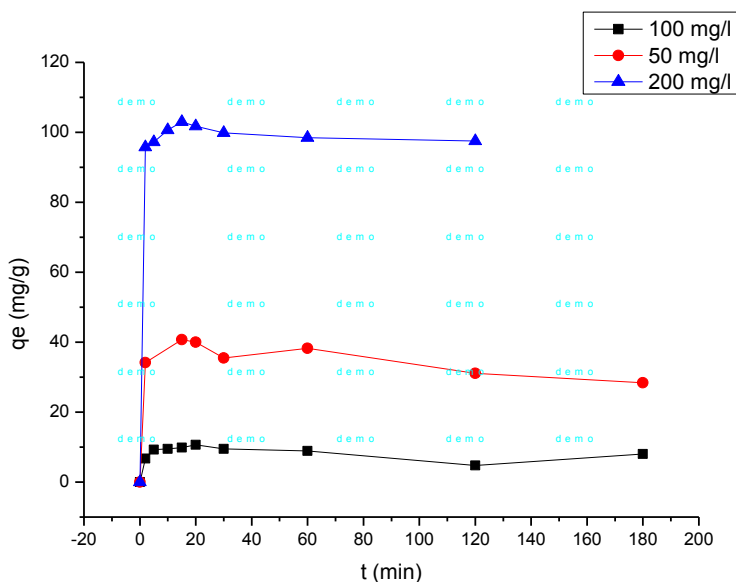


Figure III. 8: Cinétique d'adsorption d'Acide rouge sur MMA+Argile.

Les figures III.7, III.8 représentent la cinétique d'adsorption de AR sur MMA/Arg et MMA+St/Arg. Elles montrent que l'augmentation du temps de contact (AR-adsorbant) entraîne une amélioration de l'élimination du colorant par ces adsorbants, ainsi que l'adsorption se fait très rapidement en début du processus en premier 15 minutes de contact et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. D'où après 60 minutes les deux systèmes colorant-adsorbant atteignent à l'équilibre.

L'équilibre d'adsorption est atteint après 60 minutes de contact.

III.5 Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption)

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont le modèle pseudo-ordre 1 et le modèle pseudo-ordre 2 dépendant des réactions d'adsorption. Ces modèles sont détaillés dans le chapitre I, les équations et leurs formes linéarisées sont présentées dans les paragraphes ultérieurs.

III.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre :

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

k_1 (mn^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre

q_t (mg.g^{-1}) : capacité d'adsorption à l'instant t

q_e (mg.g^{-1}) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation donne la forme linéaire:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 . t$$

L'ensemble des paramètres cinétiques calculés et illustrés dans le tableau (III.3).

III.5.2 Modèle de pseudo-deuxième ordre :

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

Linéarisation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Où : q_e et q_t (mg.g^{-1}) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et à un

Temps t , et k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. Les constantes de vitesse k_2 d'adsorption du colorant sur NA, ST+MMA et MMA+Argile Pour le pseudo second ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les Constantes de vitesses à partir des droites obtenues $1/q_t$ en fonction du temps t . L'ensemble des paramètres cinétiques calculés et illustrés dans le tableau (III.4).

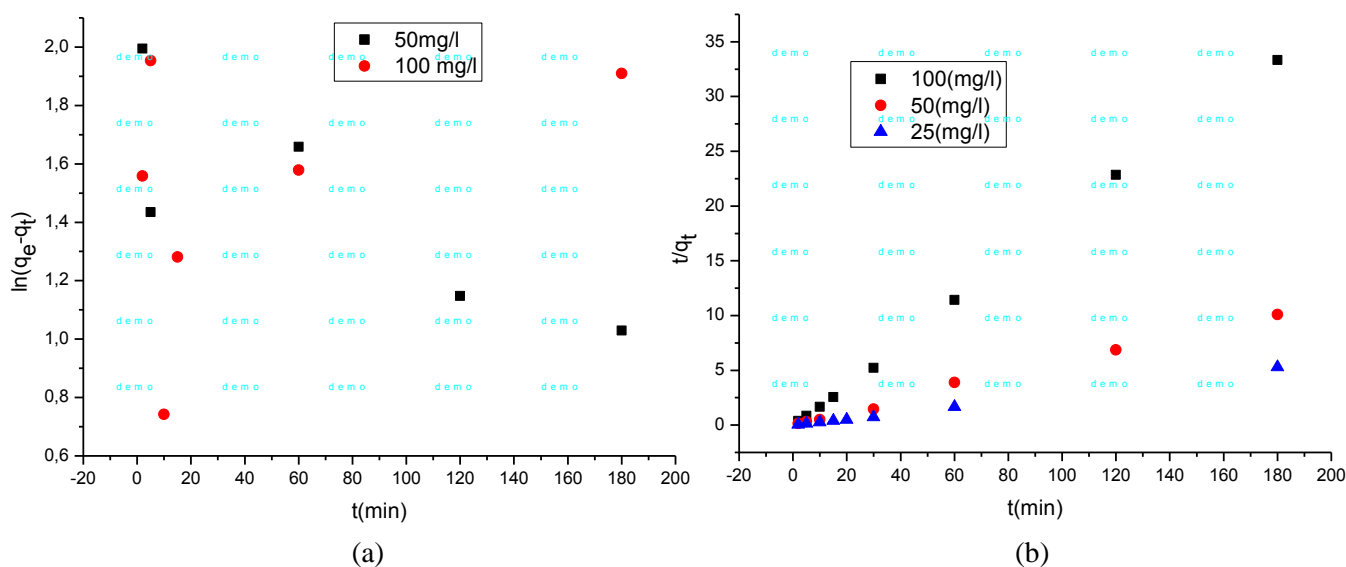


Figure III. 9: Cinétiques d'adsorption d'Acide Rouge par NA modèle de pseudo- premier ordre (a) modèle de pseudo- deuxième ordre (b).

La courbe de modélisation première ordre représente de très mauvais coefficient de corrélation par rapport aux celle de seconde ordre. Nous observons dans ce cas aussi, un écart important entre la valeur de q_e (théorique) et q_e (expérimentale) (voir Tableau (III.3)). Ce qui montre que la cinétique d'adsorption d'AR sur NA n'est pas modélisé par ce modèle.

La courbe t/q_t en fonction du temps t donne une droite. Les constantes cinétiques de ces droites sont citées dans le tableau (III.4). Ce tableau indique que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle sont plus proches à 1. Le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre. De même, et d'après la valeur q_e théorique est plus proche que celles expérimentales. Ceci justifie encore que le modèle de réaction de surface de pseudo-second ordre s'applique vraiment très bien, et plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du colorant AR sur NA.

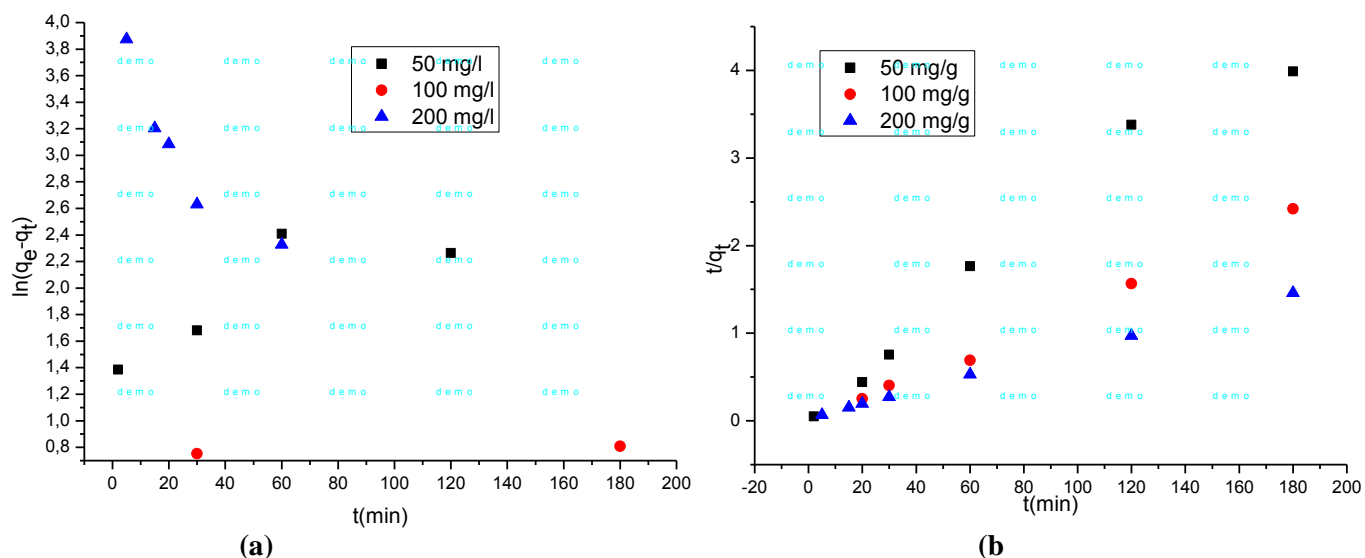


Figure III. 10: Cinétiques d’adsorption d’Acide Rouge par ST+MMA/Arg modèle de pseudo- premier ordre (a) modèle de pseudo- deuxième ordre (b).

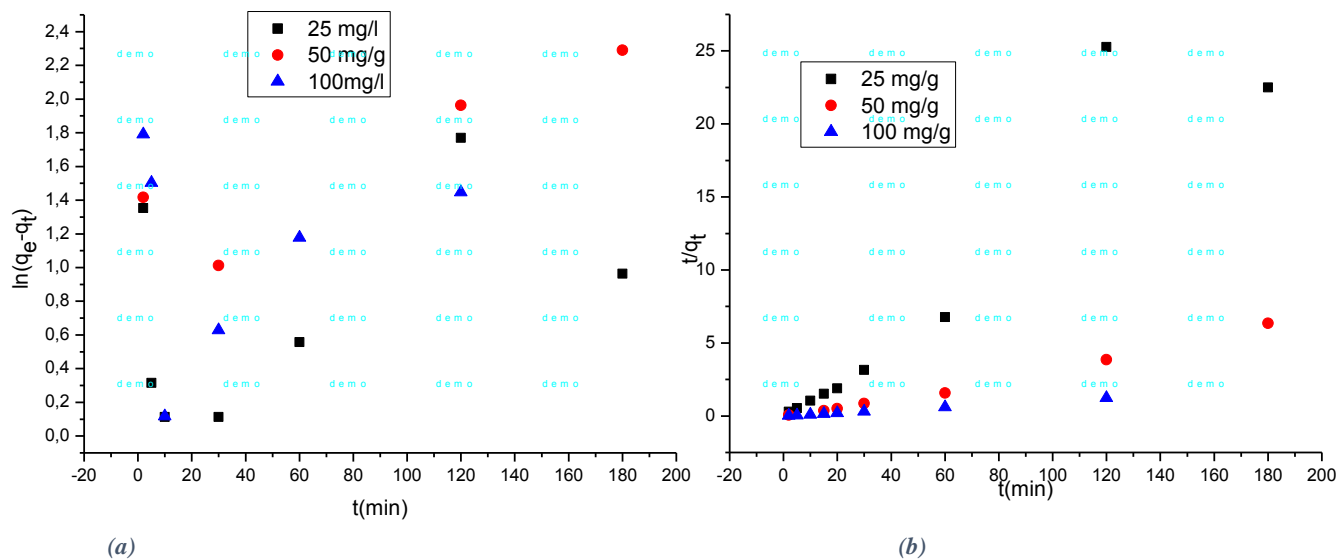


Figure III. 11: Cinétiques d’adsorption d’Acide Rouge par MMA+Argile modèle de pseudo- premier ordre (a) modèle de pseudo- deuxième ordre (b).

Pour le MMA/Arg et ST+MMA/Arg Les courbes de modélisation première ordre représentent de très mauvaises coefficients de corrélation par rapport aux celle de seconde ordre pour les deux adsorbant (MMA/Arg et MMA+St/Arg). Nous observons dans ces cas aussi, un écart important entre la valeur de q_e (théorique) et q_e (expérimentale) (voir Tableau (III.3). Ce qui

montre que les cinétiques d'adsorption d'AR sur MMA/Arg et MMA+St/Arg ne sont pas modélisés par ce modèle.

Les courbes t/q_t en fonction du temps t donnent des droites. Les constantes cinétiques de ces droites sont citées dans le tableau (III.4).

Ce tableau indique que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle sont plus proches à 1. Le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre. De même, et d'après les valeurs q_e théorique sont plus proche que celles expérimentales. Ceci justifie encore que le modèle de réaction de surface de pseudo-second ordre s'applique vraiment très bien, et plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du colorant AR sur MMA/Arg et MMA+St/Arg.

Table III. 3: Résultats d'application du modèle de pseudo premier ordre de NA, ST+MMA/Arg et MMA/Argile utilisée dans l'adsorption d'Acide rouge.

Modèle	Pseudo premier ordre NO			
Constantes cinétiques	K_1 (min^{-1})	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
25(mg/l)				
50(mg/l)	-0.004	5.835	20.65	0.591
100(mg/l)	0.002	3.947	40.7	-0.0039
Modèle	Pseudo premier ordre MMA/Argile			
Constantes cinétiques	K_1 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} / \text{min}$)	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
25(mg/l)	0.004	1.60	10.62	0.078
50(mg/l)	0.006	3.15	38.25	0.728
100(mg/l)	0.002	2.792	101.75	- 0.216
Modèle	Pseudo premier ordre ST+MMA			
Constantes cinétiques	K_1 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} / \text{min}$)	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
50(mg/l)	0.007	4.595	45.12	0.481
100(mg/l)		2.093	76.62	
200(mg/l)	-0.025	40.08	123.5	0.779

Table III. 4: Résultats d'application du modèle de pseudo second-ordre, de NA, ST+MMA/Arg et MMA/Argile utilisée dans l'adsorption d'Acide rouge.

Modèle	Pseudo second-order NO			
Constantes cinétiques	K_2 (min ⁻¹)	q _e (the) (mg/g)	q _e (exp) (mg/g)	R ²
25(mg/l)	-0.317	5.347		0.999
50(mg/l)	0.104	17.857	20.65	0.995
100(mg/l)	-0.014	34.482	40.7	0.998
Modèle	Pseudo second-order MMA/Argile			
Constantes cinétiques	K_2 (g.mg ⁻¹ /min)	q _e (the) (mg/g)	q _e (exp) (mg/g)	R ²
25(mg/l)	-0.044	8	10.62	0.998
50(mg/l)	-0.005	28.571	38.25	0.991
100(mg/l)	-0.025	100	101.75	0.999
Modèle	Pseudo second-order ST/MMA			
Constantes cinétiques	K_2 (g.mg ⁻¹ /min)	q _e (the) (mg/g)	q _e (exp) (mg/g)	R ²
50(mg/l)	0.004	43.47	45.12	0.960
100(mg/l)	-0.003	76.923	76.62	0.996
200(mg/l)	0.001	142.857	123.5	0.999

III.6 Effet de la quantité d'adsorbant

Afin de déterminer l'équilibre du système adsorbant- adsorbat et pour prévoir le coût de modification d'adsorbant étudié par unité de solution de colorant, il est nécessaire d'étudier L'effet de dose d'adsorbant. La dépendance de l'adsorption d'AR sur la dose d'adsorbant a été étudiée en changeant la dose de NA, ST+MMA/Arg et MMA+Argile maintenant tous autres paramètres constants t=18h, T=20°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.12, III.13, III.14.

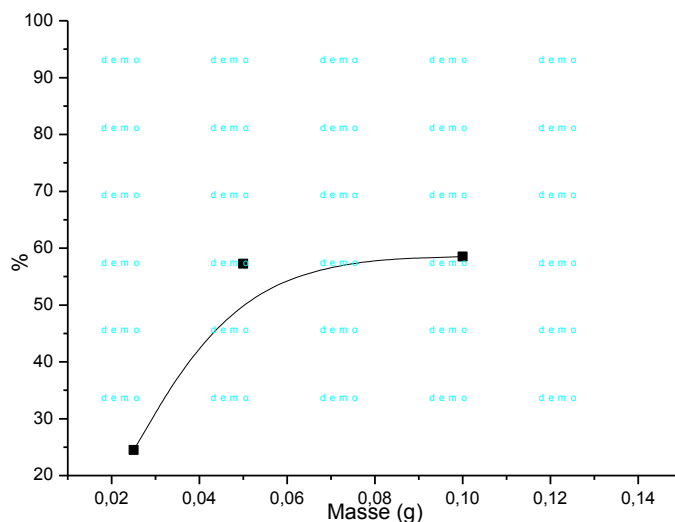


Figure III. 12: Effet de la quantité d’adsorbant NA sur l’adsorption du colorant AR (C0=100 mg.l-1).

Afin de déterminer l'équilibre du système adsorbant- adsorbant et pour prévoir le coût d’adsorbant étudié par unité de solution de colorant, il est nécessaire d’étudier l’effet de dose d’adsorbant.

La dépendance de l'adsorption d’acide rouge sur la dose d'adsorbant a été étudiée en changeant la dose de NA varie de 0,025 à 0,1 g dans un volume de la solution égale à 25 ml maintenant tous autres paramètres constants (pH=4, t=18h, T=20°C).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.12.

Comme montré dans figure III.12, le maximum d’adsorption était atteint à une dose d'adsorbant de 0,025g. Après cette dose il devient stable, indiquant que la plupart du colorant (> 98%) a été enlevé.

Ce résultat montre que la dose d’adsorbant a une influence important sur le pourcentage d’adsorption.

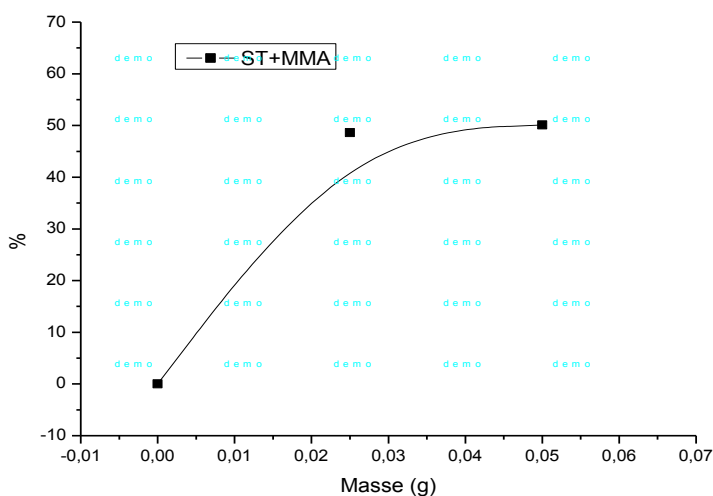


Figure III. 13: Effet de la quantité d’adsorbant ST+MMA/Arg sur l’adsorption du colorant AR (C0=100 mg.l-1).

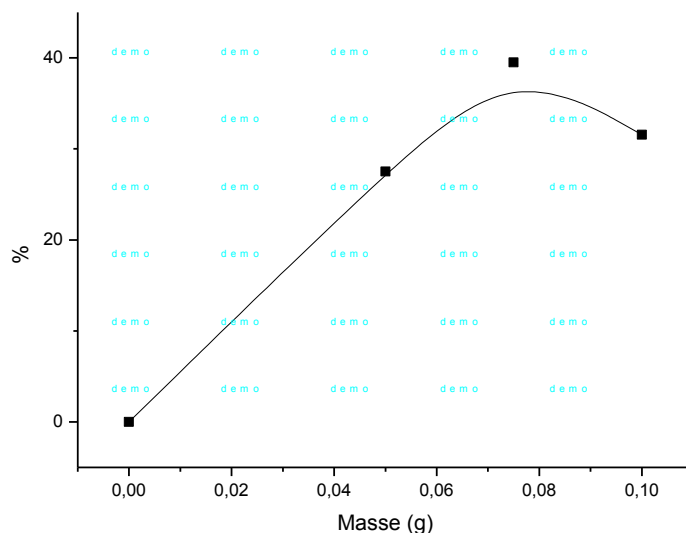


Figure III. 14: Effet de la quantité d'adsorbant MMA/Arg sur l'adsorption du colorant AR ($C_0=100 \text{ mg.l}^{-1}$).

Afin de déterminer l'équilibre du système adsorbant- adsorbat et pour prévoir le coût d'adsorbant étudié par unité de solution de colorant, il est nécessaire d'étudier l'effet de dose d'adsorbant.

La dépendance de l'adsorption de l'acide rouge sur la dose d'adsorbant a été étudiée en changeant la dose de MMA/Arg et MMA+St/Arg varie de 0,025 à 0,1 g dans un volume de la solution égale à 25 ml maintenant tous autres paramètres constants ($\text{pH}=4$, $t=18\text{h}$, $T=20^\circ\text{C}$). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.13, III.14.

Comme montré dans les figure III.13, III.14, le maximum d'adsorption était atteint à une dose d'adsorbant de 0,075g pour MMA/Arg et 0,05g pour MMA+St/Arg. Après ces doses il devient stable, indiquant que la plupart du colorant ($> 50\%$) a été enlevé. Ce résultat montre que la dose d'adsorbant a une influence importante sur le pourcentage d'adsorption.

III.7 Effet de la salinité

On prépare 25 mL des solutions colorées de AR de concentrations initiales 200 mg.L^{-1} , et pesée (0,0015, 0,015, et 0,15g) de NaCl (0,001, 0,01, et 0,1M), le $\text{pH}_i= 4(\text{AR})$, et la masse de NA 0,05 g et 0,02 g de ST+MMA/Arg et MMA+Argile, le temps de contact est 18 h. Et le résultat est représenté dans la figure III.15.

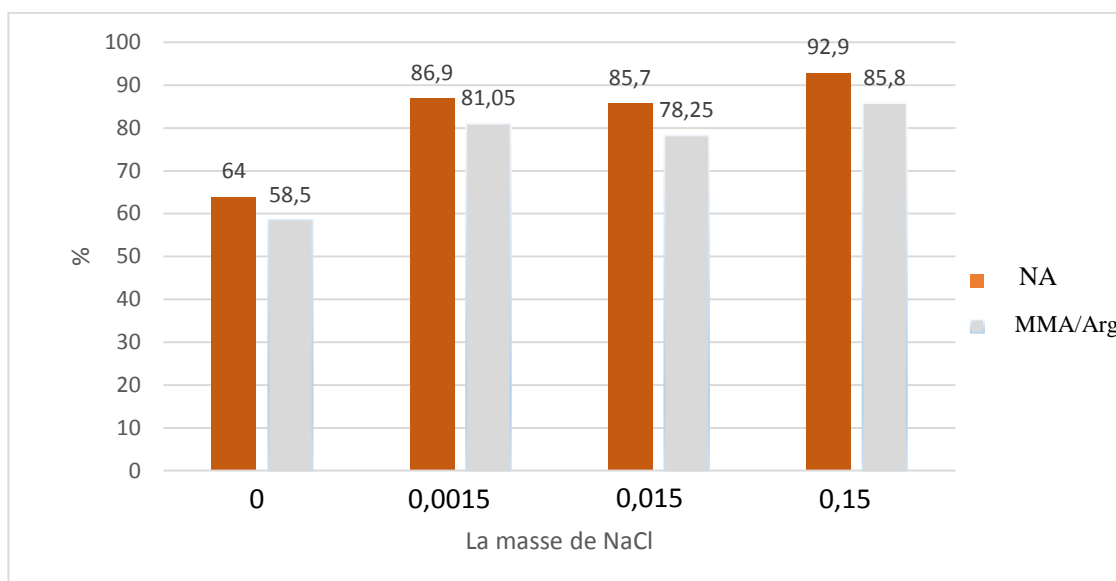


Figure III. 15: Effet de salinité sur l'adsorption du colorant AR de NA et MMA+Argile ($C_0=100 \text{ mg.l}^{-1}$).

L'ajout de sel NaCl à des concentrations variant de 0,001 à 0,1 M a conduit d'une augmentation de la capacité d'adsorption du colorant acide rouge. Comme les travaux réalisés par [163-164] : l'addition de sel favorise le processus de rapprochement-association des particules de noyaux d'abricot et MMA/Arg, donc la formation d'une porosité nouvelle et de sites de surface nouveaux où les molécules de colorant anionique sont agglomérées qui facilitent les processus d'adsorption.

III.8 Isothermes d'adsorption d'AR

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées suivant le mode opératoire présenté auparavant, avec les conditions expérimentales suivantes :

- Les concentrations initiales des colorants varient de 20 à 800 mg.L^{-1} , pour une quantité d'adsorbants de 0,02 et 0,05 g dans 25 mL de solution de colorants.
- Le pH initial a été fixé à 4 (AR).
- Les isothermes d'adsorption sont réalisées à 18 heures de contact de NA, STT+MMA/Arg et MMA+Argile colorant sont suffisantes pour atteindre (assurer) l'équilibre d'adsorption.

Après l'équilibre, les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par la spectrophotométrie UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) à la longueur d'onde maximale appropriée ($\lambda_{\text{max}}=501.5\text{nm}$ (AR)).

Tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption

d'Acide Rouge (colorant) comme polluants organiques, sur les noyaux d'abricot comme matériaux naturels adsorbants et des matériaux à base polymère (ST+MMA/Arg et MMA+Argile). Pour ce polluant, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est fondamentalement important pour le design des systèmes d'adsorption. Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire en monocouches ou multicouches. Elles expriment la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre d'adsorbat en solution C_e (exprimée en mg.L⁻¹). Les isothermes sont obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ où q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbée par g d'adsorbants et la concentration résiduelle à l'équilibre de colorant.

Les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement pour les NA, ST+MMA/Arg et MMA+Argile illustrées dans les (Figure III.16, Figure III.17, Figure III.18).

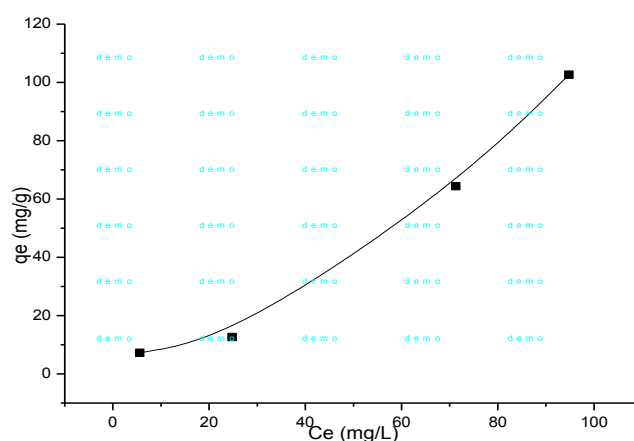


Figure III. 16: Isotherme d'adsorption du Acide Rouge sur NA, conditions : $m = 0,05g/25mL$, $pH = 4$, $T = 20^\circ C$, $V = 300tr/min$.

L'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement pour les noyaux d'abricot (NA) illustrée dans la figure III.16 montre le même allure que l'isotherme de type « S ».

Les isothermes de type S où le phénomène d'adsorption peut interpréter par d'au moins

deux mécanismes. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [165]. Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

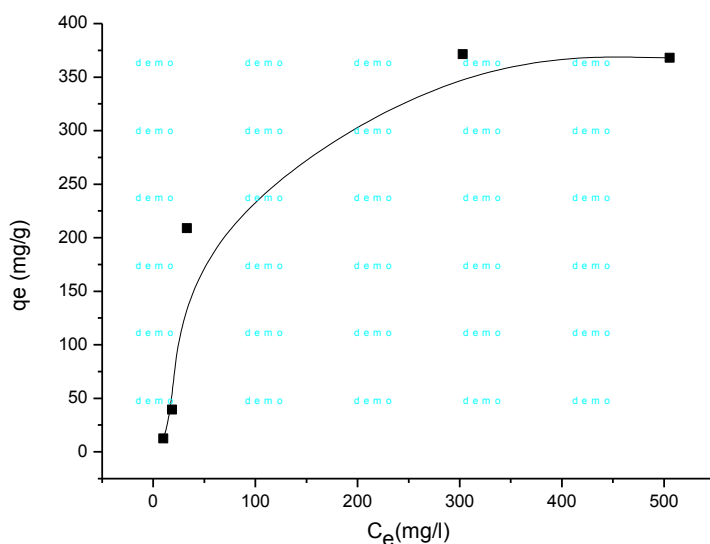


Figure III. 17: Isotherme d'adsorption d'Acide Rouge sur ST+MMA, conditions : m= 0,02g/ 25 mL, pH = 4, T = 20°C, V=300tr/min.

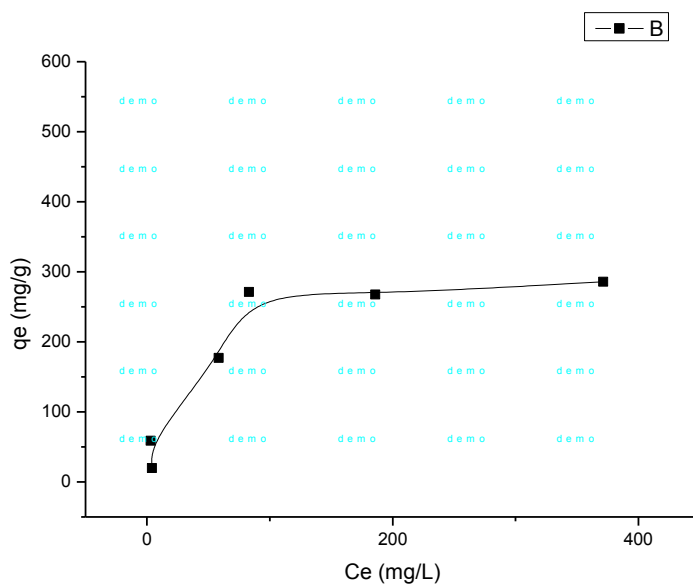


Figure III. 18: Isotherme d'adsorption d'Acide Rouge sur MMA+Argile, conditions : m= 0,02g/ 25 mL, pH = 4, T = 20°C, V=300tr/min.

Les isothermes d'adsorption d'acide rouge par MMA/Arg et St+MMA/Arg (Figure III.17 et Figure III. 18) montrent une forme de type - H - [165], qui indique que le'AR a une affinité élevée pour les deux nanocomposites avec des concentrations relativement basse ($< 50 \text{ mg.L}^{-1}$ pour MMA/Arg et $< 150 \text{ mg.L}^{-1}$ pour MMA+St/Arg) elles ont été complètement adsorbées ($C_e=0 \text{ mg.g}^{-1}$). Par conséquent, la partie initiale des isothermes était verticale. Le plateau a atteint après la formation de la monocouche. Le modèle approprié de ces isothermes est Langmuir (voir le tableau III.5).

III.9 Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution. Deux modèles sont fréquemment utilisés dans la littérature : les modèles de Langmuir et de Freundlich. C'est pourquoi, les données expérimentales des isothermes d'adsorption ont été décrites à l'aide de ces deux modèles afin de pouvoir comparer nos résultats aux données de la littérature. Les formalismes de Langmuir et Freundlich, largement employés pour la modélisation des isothermes d'adsorption, ont été utilisés dans ce travail pour décrire l'adsorption d'Acide Rouge. Ces deux équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité des adsorbants solides, pour l'espèce à adsorber.

III.9.1 Modèle de Langmuir

Comme mentionné auparavant, la forme du model de Langmuir est exprimée comme suit :

$$q_e = (q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$$

La forme linéaire correspondante est donnée comme suit :

$$C_e / q_e = 1 / q_{\max} K_L + C_e / q_{\max}$$

Avec q_e en (mg.g^{-1}) la capacité d'adsorption à l'équilibre, C_e est la concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg.L^{-1}), q_{\max} est la quantité maximale du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant pour former une monocouche à la surface et K_L un coefficient appelé constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption modèle. Pour obtenir les deux paramètres d'équilibre du de Langmuir q_{\max} et K_L , les droites $C_e / q_e = f(C_e)$ représentées sur les (Figure III.19(a), Figure III.20(a), Figure III.21(a)) sont tracées à partir des points expérimentaux de l'isotherme (Figure III.16, Figure III.17, Figure III.18), les valeurs de q_{\max} sont déduites à partir de la pente de la droite ($1/q_{\max}$) et K_L de son ordonnée à l'origine ($1/q_{\max} K_L$). Ces résultats ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont reportés dans le tableau (III.3).

III.9.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

La forme linéarisée de cette relation est :

$$\log (q_e) = \log K_f + 1/n \log (C_e)$$

Avec

K_f et **n** les constantes de Freundlich. Elles donnent une idée sur la capacité et l'intensité d'adsorption ; l'affinité de la surface avec le soluté, respectivement. Les valeurs du paramètre d'intensité d'adsorption, 1/n, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité:

- Lorsque n=1, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque 1/n < 1, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

Et lorsque 1/n > 1, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

Les paramètres **K_f** et **n** sont déterminés en traçant la fonction log q_e = f (log C_e). Les droites obtenues (Figure III.19(b), Figure III.20(b), Figure III.21(b)) présentent une pente égale à 1/n et une ordonnée à l'origine égale à log K_f. Les constantes caractérisant ce modèle ont été déterminées et données au tableau (III.5)

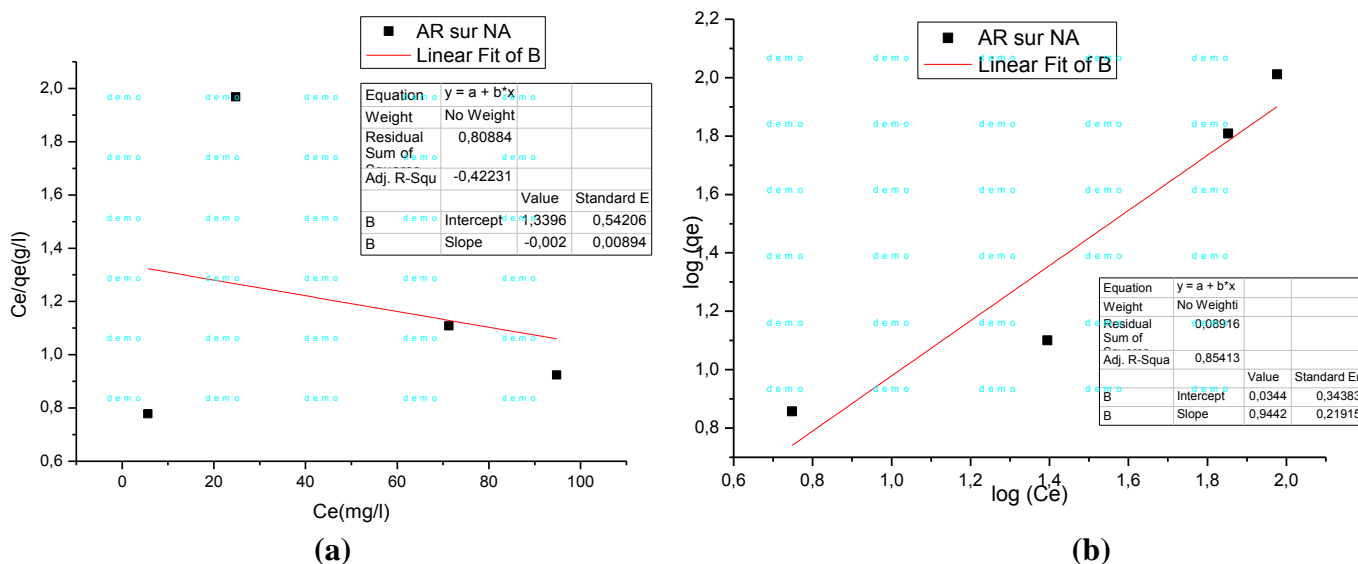


Figure III. 19: Linéarisation de l'équation de Langmuir (a) Linéarisation de l'équation de Freundlich (b) pour l'adsorption de Rouge Acide sur NA.

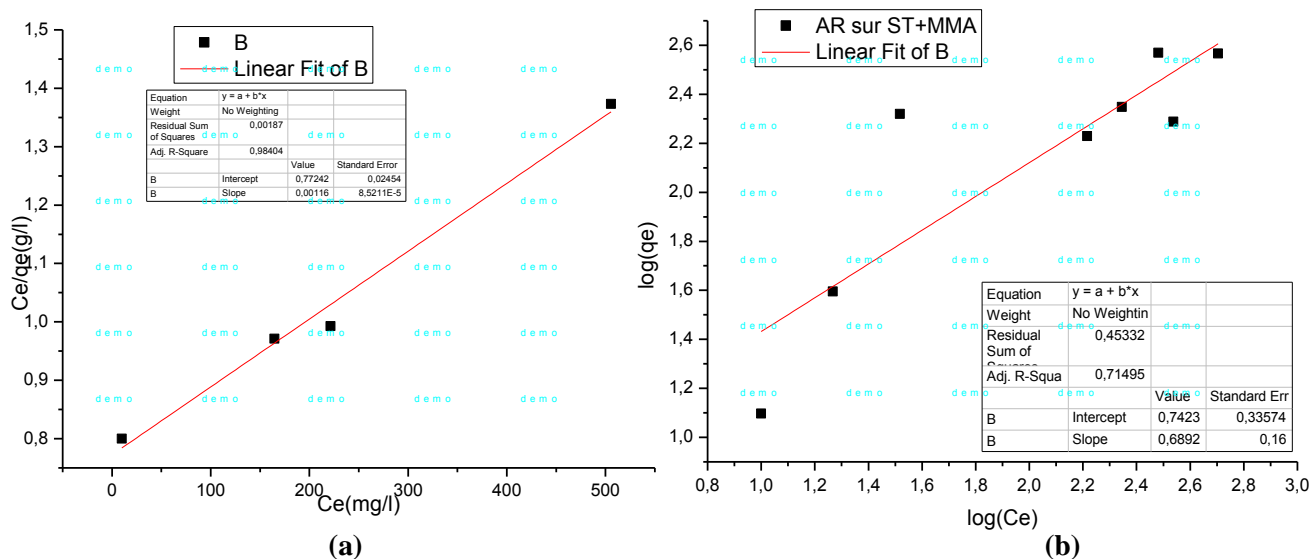


Figure III. 20: Linéarisation de l'équation de Langmuir (a) Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption d'Acide Rouge sur ST+MMA.

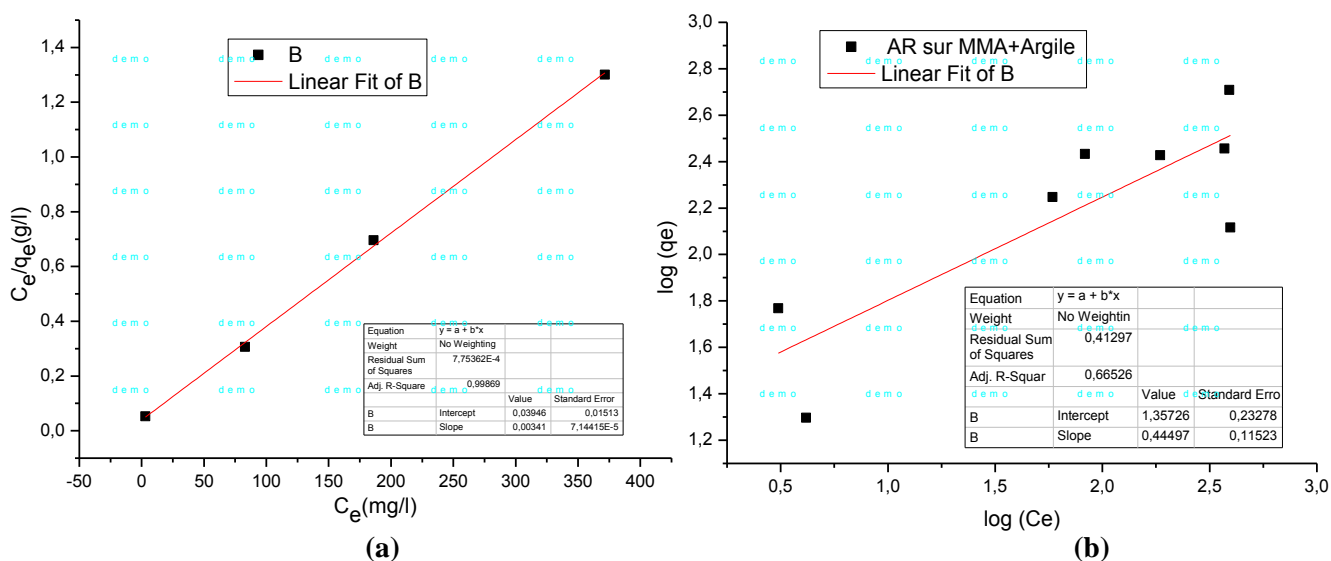


Figure III. 21: Linéarisation de l'équation de Langmuir (a) Linéarisation de l'équation de Freundlich (b) pour l'adsorption d'Acide Rouge sur MMA+Argile.

D'après les modélisation de Langmuir et Freundlich pour les trois adsorbant : Le modèle approprié pour simuler l'isotherme d'adsorption d'AR sur NA est de Freundlich en raison de faible valeur de R^2 et l'écart important entre q_e (thé) et q_e (exp) concernant le modèle de Langmuir.

*pour les nanocomposites, le modèle approprié c'est de Langmuir car $R^2_F < R^2_L$, ainsi $q_e(\text{thé}) \approx q_e(\text{exp})$.

Table III. 5: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour les modélisations de Les isothermes d'adsorption d'AR sur NA, (ST+MMA/Arg) et (MMA+Argile).

Colorants	Matières adsorbants	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
		Paramètres						
		qe (the) (mg/g)	qe (exp) (mg/g)	k _L (L/mg)	R ²	K _f	n	R ²
Rouge Acide	NA	500	102	669.5	-0.422	0.924	1.059	0.854
	ST+MMA	333.33	368.125	772	0.984	0.181	1.451	0.714
	MMA/ Argile	294.11	285,625	11.470	0.998	0.043	2.252	0.666

Conclusion

Conclusion

L'utilisation des colorants synthétiques pour l'industrie de textile, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique est une source importante de la pollution du sol, de nourriture et de l'eau. L'acide rouge est considéré parmi des polluants qui posent des problèmes environnementaux mais également sanitaires.

Pour enlever ce composé toxique en solution aqueuse, nous avons utilisé une méthode efficace, économique et environnementalement inerte ; c'est l'adsorption de ce composé sur les noyaux d'abricot et deux nanocomposites (MMA/Arg et MMA+St/Arg). Ces adsorbants ont été caractérisés par différentes techniques : IRTF, DRX, ATG, mesure de point de charge nulle et détermination de surface spécifique par adsorption du bleu de méthylène. L'influence des différents paramètres d'adsorption de ce colorant par ces adsorbants tels que : le temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, la salinité, et la concentration initiale ont été étudiés. La cinétique d'adsorption a été simulée par le modèle deuxième ordre pour tous les adsorbants. L'effet de pH montre que le milieu optimal d'adsorption est acide pour NA et pratiquement insensible aux variations des pH pour les deux nanocomposites. La dose optimale des adsorbants est de 2 g/L. La salinité améliore bien l'adsorption d'acide rouge .

Les isothermes d'adsorption ont été modélisées par le modèle Freundlich pour le NA et Langmuir pour les deux nanocomposites.

Dans cette étude, nous avons trouvé que ces adsorbants étudiés ces sont des bons adsorbants pour éliminer l'acide rouge en solution aqueuse.

- [1] S. Hammami, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [2] Journal Officiel de la République Algérienne. Décret exécutif n 93-160 (2009) portant sur les rejets. (Tout déversement, écoulement, jets, dépôts directs ou indirects d'effluents liquides industriels dans l'environnement).
- [3] V. K Gupta, A. Mettal, L. Krishan, J. Mittal, Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye brilliant blue FCF, over bottom ash and deoiled soya. *Journal of Colloidal and Interface Science* V 293 (2006) 16-26.
- [4] B. Benguella, Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen (2009).
- [5] G. Grini, non conventional Low Cost Adsorbent for dye removal, V 97 (2006) 1061-1085.
- [6] F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, I. Martin J. Villacorta, M. Otero, Dye adsorption by sewage sludge based activated carbon in batch and fixed bed system. *Bioresource Technology* V 87 (2003) 221-230.
- [7] B. Benguella and A. Yacouta Nour, Adsorption of Benzanyl red and Nylomine Green from aqueous solutions by Acid Activated Bentonite. *Desalination* V 235 (2009) 276-292.
- [8] R.L Tseng, R-S Juang, Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood based activated carbons. *Carbon* V 41, Issue 3, (2003) 487-495.
- [9] Hu. Zhongha, M.P Srinivasan, Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* V 43, Issue 3, (2001) 267-275.
- [10] A. Ayün, S. Yenisoy-Karakaş, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties *Microporous and Mesoporous Materials* V66, Issues 2-3, (2003) 189-195.
- [11] F. Suarez - Garcia, A. Martinez-Alonso, J. M Tascon. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*. V 39 (2001) 1111-1115.
- [12] M. Molina - Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity *Colloidal Surface A* V 241, Issues 1-3, (2004) 15-25.

- [13] M. Belhachemi, F. Addoun, Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte. *J. Soci. Algérienne de Chimie* V 16 (1) (2006) 61.
- [14] N. Bouchenafa, P. Grange, P. Verhasselt, F. Addoun, V. Dubois, Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene *Applied Catalysis A* V 286, Issue 2, (2005) 167-174.
- [15] Z. Yue, C.L. Mangun, Preparation of fibrous porous materials by chemical activation: ZnCl₂ activation of polymer-coated fibers. *Carbon* V40, Issue 8, (2002) 1181-1191.
- [16] P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J.B. Donnet, Carbonization of coals in the presence of alkaline hydroxides and carbonates: Formation of activated carbons *fuel* V 65, Issue 10, (1986) 1447-1449.
- [17] F. A Batzias, D. K Sidiras, Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. *Journal of Hazardous Materials* V 141 (2007) 668-679.
- [18] Source: Our Calcul, FAO STAT Base des données Fournies par la FAO (2007), L'organisation des Nations Unies pour l'Agriculture et l'Alimentation.
- [19] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [20] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15(4) (1986) 479-491.
- [21] L.Zhenwang , L.Zhenluc, L.jranjan . The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome
- [22] M. Dore. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Edition 1989 Paris
- [23] G.Simont. *Guide des techniques de l'ennoblissement textile*. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [24] J.Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction. In: *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [25] H. Zollinger. *Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publications, New York, N.Y(1991).
- [26] R. Perrin., J.P. Scharef. *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.
- [27] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [28] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001),87-92.

- [29] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) (2001)125–130.
- [30] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, *Am. J. Obstet. Gynecol.* 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [31] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43(1991) ;109–142.
- [32] A. Colin. *Chimie organique. Tome 2 éditions paris.* (1970).
- [33] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res.* 39(1979). 4412-4417.
- [34] N. Rosenberg, X. Rousselin. *Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail*, vol 34, pp111-114. 1988
- [35] M. Hedyatullah. *Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976.*
- [36] F.P. Vandeseer, *Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas* (2002).
- [37] R. Perrin., J.P. Scharef. *Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.*
- [38] T.R. Wallace. *Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Thèse MASTER de genie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin* (2001).
- [39] D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Lévy, V.I. Parvulescu, *Appl. Catal. B : Environ.*, 2000, 25, 83.
- [40] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 51- 58.
- [41] C.A. Costa, A.E. Rodrigues, *Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface. Ed., Elseiver Sci. Publicher Compa. Amestrdam.* (1982)
- [42] G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, *J. Colloid. Interf. Sci.* 187 (1997) 338-343.
- [43] C. Namasivayam, K. Thamaraiselvi, R.J. Yamun, *Pest. Sci.* 41 (1994) 7-12.
- [44] A.K. Bhattachary, C. Venkobacharc, *J. Environ. Eng.* 110 (1982) 110-115.
- [45] A.H. Mollah, C.W. Robinson, *Water Res.* 30 (1996) 2901-2906.
- [46] A.K. Singh, D.P. Singh, K.K. Panaday, V.N. Singh, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 42 (1988) 39-45.
- [47] G.P. Yang, Y.H. Zhao, X.L. Lu, X.C. Gao. *Colloid. Surf. A* 264 (2005) 179–186
- [48] C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, *J. Chem. Soc. XI* (1960) 3973-3993.
- [49] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 168 (2004) 23-30.
- [50] H. Chun, W. Yizhong T. Hongxiao, *Chemosphere* 41 (2000) 1205-1209.
- [51] C. Hu, Y. Tang, J. C. Yu, P. K. Wong, *Appl. Catal. B-Environ.* 40 (2003) 131-140.
- [52] J. Bandara, J.A. Mielczarski, J. Kiwi, *Langmuir* 15 (1999) 7670-7679.
- [53] H. Yoshida, A. Okamoto, T. Kataoka, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 2267–2272.

- [54] S.M. Venkat, D.M. Indra, C.S. Vimal, *Dyes and Pigments*. 73 (2007) 269–278.
- [55] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, *Water Air Soil Pollut.* 27 (1986) 287–296.
- [56] S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A.R. Fernandez-Alba, A. Aguera, A. Rodriguez, *Catal. Today* 76 (2002) 209-220.
- [57] J. Blanco, S. Malato, P. Fernandez, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J.C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J.F. Mendes, C.M. Rangel, *Sol. Energy* 67 (2000) 317.
- [58] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, A. Varma, *Chem. Phys. Lett.* 205 (1993) 55.
- [59] J.C. Yu, W. Ho, J. Lin, H. Yip, P.K. Wong, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2296.
- [60] N.N. Lichtin, M. Avudaithai, E. Berman, J. Dong, *Res. Chem. Interm.* 20 (1994) 755.
- [61] S.A. Larson, J.A. Widegren, J.L. Falconer, *J. Catal.* 157 (1995) 611
- [62] D.Y. Goswami, D.M. Trivedi, S.S. Block, *J. Sol. Energy Eng.* 119 (1997) 92
- [63] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158 (2003) 27-36.
- [64] C. Guillard, J. Disdier, J.M. Herrmann, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato J. Blanco, *Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (madrid) (2002) 59-66.*
- [65] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J-M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 319-332.
- [66] R. Mathew, S.U. Khan, *J. Agric. Food Chem.* 44 (1996) 3996-4000.
- [67] A.E. Kinkennon, D.B. Green, B. Hutchinson, *Chemosphere* 31 (1995) 3663-3671.
- [68] A.C. Gerecke, S. Canonica S.R. Muller, M. Scharer, R.P. Schwarzenbach, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3915-3923.
- [69] A. Farran, S. Ruiz, *J. Chromatog. A.* 1024 (2004) 267-274.
- [70] J-M. Herrmann, C. Guillard, *Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. C.R. Acad. Sci. Paris, série IIc, Chimie/Chemistry* 3 (2000) 417-422.
- [71] K. Macounova. J. Urban, H. Krysova, J. Jirkovsky, J. Ludvik, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 140 (2001) 93-98.
- [72] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [73] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « Précis de médecine du travail ». 5^{ème} Edition Masson, 1987, 838-845.
- [74] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de

boeck, Bruxelles, 2004, 10.

[75] L. Hansser, «Tartrazine on trial». *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1984, 1019-1026.

[76] T. Norseth, «The carcinogenicity of chromium». *Environ. Health prespect*, 15, 1981, 255-270.

[77] 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.

[78] G. Bringmann, R. Kuhn., *Ges. Ing.*, 80, 1959, 115-120.

[79] 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.

[80] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, *Chem. Ind.*, 12, 1957, 523.

[81] H.J. Bandt, *Dische. Fisch. Ztg.* 4, 1957, 170-171.

[82] K.I. Suzuki, in: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993, 421-434.

[83] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 47-56

[84] H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany, *Adsorp. Sci. Technol.* 12 (1995) 139- 149.

[85] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, *J. hotochem. Photobiol. A: Chem.* 168 (2004) 23-30.

[86] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (1995) 47-56

[87] A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 359-373.

[88] 88 T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 149 (2002) 147-154.

[89] Kebiche, Ounissa. Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants. université Mentouri Constantine : Thèse de Magistère, 1996.

[90] Meink, F, Stoof, H et Kohschuter, H. *Les eaux résiduaires industrielles*. 2e édition. s.l. : Masson, 1977.

[91] Barclay, S et Buckley, C. *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*. 1ère édition. s.l. : The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 2000.

[92] Kurbus, T, Slokar, Y.M et Le Marechal, A.M. *Dyes Pigments*. 54e édition. 2002. pp. 67-78.

[93] Vendevivere, P.C, Bianchi, R et Verstraete, W. 72, 1998, *Chem. Technol. Biotechnol.*, pp. 289-302.

[94] Taylor, J.S et Jacobs, E.P. *Water treatment membrane processes*. New York : s.n., 1996. pp. 1-9 ; 70.

- [95] Raghavacharya, C. 32, 1997, Chem. Eng. World, pp. 53-54.
- [96] Eckenfelder, W.W. Chemical oxidation. s.l. : Technomic Publishinf Company Inc, 1992. pp. 1-10.
- [97] la tribune de l'eau. Dussart, O, Marmier – Dussart, D et Seraud, B. 1991, pp. 15-22.
- [98] Sani, R.K et Banerjee, U.C. Enzyme and microbial Tech. 1999. pp. 433-437.
- [99] Hitz, H.R, et al. Dyers and colorists. 2e édition. 1978. pp. 71-76.
- [100] Carliell, C.M, Barclay, S.J et Naidoo, N. Water SA. 1995. pp. 61-69.
- [101] 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.
- [102] I. Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, J. Geochemisry Exploration V 62 (1998) 241-286.
- [103] O. Jr Karnitz, L. Vinicius Alves Gurgel, J. C Perin de Melo, V. R Botaro, T. M Sacramento Melo, R. P. de Freitas Gil b, L. F. Gil, Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, Bioresource Technology V 98 (2007) 1291-1297.
- [104] C.E Chitour, Physico-chimie des surfaces. O.P.U, V 2 (1992) Alger.
- [105] F.C WU, R.L Tseng, R.S Juang, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ion on chitosane Water Research, V 35 (2001) 613-618.
- [106] P. Scheitzer, Technique Separation for Chemical Engineering Edition Mc Graw. Hill (1979), New-YorK.
- [107] F.E Edeline, Epuration physicochimique des eaux. Edition Lavoisier (1992) Paris.
- [108] J.C Caraschi, F. Campana, S.P Curvelo, A.A.S Preparacao, Caracterizacao de Polpas para dissolucao obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar: Ciência Tecnologia de Alimentos V 31 (1996) 24-29.
- [109] B. Xiao, X.F Sun, R. Sun, The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. Polymer Degradation and Stability V 71 (2001) 223-231.
- [110] M. F Sawalha, J. R Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez, M. Duarte-Gardea, J. L Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), Journal Chemistry. Thermodynamic, V 39 (2007) 488-492.
- [111] C. Chitour, physico-chimie des surfaces, Edition OPU, V2 (2004) Alger.
- [112] M.E Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, J. of Hazardous Materials, V 141 (2007) 77-85.
- [113] R.R Navarro, K. Sumi, N. Fujii, M. Matsumura, Mercury removal from wastewater using porous

- cellulose carrier modified with polyethylene amine. *Water Research* V 30 (1996) 2488-2494.
- [114] L. Nikolaiev et E. Brounina, principe de la chimie physique des processus biologiques, Livre Russe (1973), Edition Mir, Moscou.
- [115] G. Limousin, J.P Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, V 22 (2007) 249-275.
- [116] K. Kaikake, K. Hoaki, H. Sunada, R. P Dhakal, Y. Baba, Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of Cd(II), *Bioresource Technology* V 98 (2007) 2787-2791.
- [117] R. Desjardins, traitement des eaux. 2^e Edition (1997) Ecole polytechnique de Montréal.
- [118] C.H Giles, T.H. Macewan, D. Smith. *Journal of Chemical Society*, Part XI (1960) 3973- 3993.
- [119] R. Desjardins, Traitement des eaux 2^{ieme} Edition (1997), Revue et Améliorée de l'école polytechnique de Montréal.
- [120] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal Am. Chem. Soc.*, V 40 (1918) 1361-1403.
- [121] W. J Weber, P. Mc Ginlet, L. E.KTZ, Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, V 25 (1991) 499-528.
- [122] H. M. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phy. Chem.*, V 57 (1906) 385-470.
- [123] O. Karnitz, L. Vinicius Alves Gurgel, J. Cesar Perin de Melo, V. R. Botaro, T. M. Sacramento Melo, R. Pereira de Freitas Gil, L. F. Gil, Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* V 98 (2007) 1291-1297.
- [124] M.J Temkin and V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physicochimica. U.R.S.S.*, V 12 (1940) 217-222.
- [125] M. E Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust : Thermodynamics and kinetics, *J. of Hazardous Materials*, V 141 (2007) 77-85.
- [126] N.R Axtell, S.P.K Sternberg, K. Claussen, Lead and nickel removal using microspora and lemna minor, *Bioresource Technology*. V 89 (2003) 41-48.
- [127] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon, *Journal Hazardous Materials* V 147, Issues 1-2, (2007) 381-394.
- [128] F. M Sawalha, J. R Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez, M. Duarte- Gardea, L. Jorge Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *Journal Chem. Thermodynamics*, V 39 (2007) 488-492.
- [129] S.E Chitour, *Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse*, Edition OPU (1981) Alger.
- [130] K. Fujiwara et al., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified cross linked chitosan resin, *Journal Hazardous. Materials* V 146, Issues 1-2, (2007) 39-50.

- [131] W.J Weber and J.C Morris, Kinetics of Adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering. Division ASCE 89, 31 (1963).
- [132] Q. Zhang, J.C Crittenden, K. Hristovski, D.W Hang and P. Westerhof. User homogeneous surface diffusion model for different Activated carbon dosages. Water Research 43, 7 (2009) 1859-1866.
- [133] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. Sven.Ventensskapsakad. Handlingar Band, V 24 (1998) 1-39.
- [134] Y.S Ho, G. Mc Kay, The Kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat Water Research V 34, (3) (2000) 735-742.
- [135] Y.S. Ho, G. Mc Kay, Pseudo-second order model for sorption processes, Press Biochemistry, V 34, Issue 5, (1999) 451-465.
- [136] Ho,Y and G. Mc Kay, The sorption of Lead (II) ion on peat. Water Research, V 33, (2) (1999) 578-584.
- [137] F-C.WU, R-L Tseng and R-S. Juang, Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. Environmental Technology V 22, Issue 6, (2001) 721-729.
- [138] J.R. Weber and J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of Sanitary Engineering Division, American Society Civil Engineering, V 89 (SA2) (1963) 31.
- [139] M. Sarkara, P.M. Acharya and B. Bhattacharya, Modeling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water From Diffusion and Activation Energy Parameters, Journal of Colloid and Interface Science, V 266, N 1, (2003) 28-32.
- [140] V.C Srivastava, M.M Swamy, D. Malli, B. Prasad and I.M Mishra, Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and activated carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, V 272, N 1, (2006) 89-104.
- [141] D.M Nevskaia, A. Santianes, V. Munoz and A. G Ruizi, Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: An Adsorption and kinetic study, Carbon, V 37, N 7, (1999) 1065-1074.
- [142] W.J Weber, J.C Morris, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, Journal Sanitary Engineering. Div. Am. Soc. Civ. Eng. V 89 (1963) 31-63.
- [143] K. Fujiwara et al., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, J. Hazard. Mater V 146, Issues 1-2, (2007) 39-50.
- [144] E.A Deliyanni, E.N Peleka, K.A Matis. Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent , Journal of Hazardous Materials V 141 (2007) 176-184.
- [145] G.Crini. «Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment», Progress in Polymer Science 30, 38-70. (2005)
- [146] G.Crini. «Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal», A review.

Bioresource Technology 97, 1061- 1085.(2006)

[147] M. Barczak, A.Dabrowski. «Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons in: Sorption Processes and Pollution», Ed: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 4, 113-127. (2010)

[148] G.Crini, P.M. Badot. « Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées», Ed : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p. (2007)

[149] M^r:Ouchaoua Sofiane et M^r Meziani abd El Hak.Mémoire de fin d'études «Epuration des eaux chargées en métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants»(marc de café, grignons d'olives et noyaux de dattes), présenté par

[150] Ayhan Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”, Journal of Hazardous Materials 157, 220–229 (2008).

[151] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, J. Hazard. Mater. 153 ,502–507. (2008)

[152] Mme khalfaoui amel épouse derbal « etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane»] thèse du doctorat en sciences en genie des procedes

[153] Elmyre Clervil Projet de Fin d'Etudes «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux».

[154] Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H., Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 14, 131-135 (2007).

[155] E. J. Robert, S. P. Rowland, Removal of mercury from aqueous solution by nitrogen containing chemically modified cotton. Envir. Sci. Technol., 7, 552-555.(1973)

[156] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., “Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions”, Carbon, vol. 42, pp. 3057-3069 (2004)

[157] Matheickal J. T., Yu Q., Woodburn G. M., “Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*”, Water Research, vol. 33, pp. 335-342 (1998).

[158] D. Özçimen, A.egül E.-Meriçboyu, Adsorption of copper (II) Ions onto hazelnut shell and apricot stone activated carbons. Adsorption Science and Technology V 28, N 4, (2010)

327-340.

[159] C. Namasivayam, K. Kadirvelu, Coirpith, an agricultural waste by-product, for the treatment of dyeing wastewater, *Bioresour. Technol.* 48 (1994) 79–81.]

[160] O. Gök, A.S. Özcan, A. Özcan, Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, *Applied Surface Science* 256, 5439–5443, (2010).

[161] B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nourredine, D. Zoubir, Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Journal* 136, p.295–305, (2008).

[162] T.S. Anirudhan, M.J. Ramachandran, Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay, *Colloid and Interface Science* 299, p.116–124, (2006).

[163] P.F. Luckham, S. Rossi, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 82, 43–92].

[164] A.P.P. Cione, C.C. Schmitt, M.G. Neumann, F. Gessner, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 226, 205–209.

[165] C.H. Giles, A.P. D’Silva, I.A. Easton, *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, 47, 766–778.

Résumé

Dans cette étude nous avons utilisé trois adsorbants (NA, MMA/Arg et MMA+St/Arg) pour éliminer un colorant anionique (Acide rouge) en solution aqueuse. L'influence des différents paramètres d'adsorption de ce colorant par ces matériaux tels que : le temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, la salinité et la concentration initiale ont été étudiés. Le modèle deuxième ordre est le plus appropriée pour simuler la cinétique d'adsorption de ce colorant. L'effet de pH montre que le milieu optimal d'adsorption est acide pour NA ; par contre, il est insensible aux variations du pH pour le MMA/Arg et MMA+St/Arg. La dose optimale de ces adsorbants est de 2 g/L. La salinité améliore bien l'adsorption d'acide rouge. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées par le modèle Freundlich pour NA et Langmuir pour MMA/Arg et MMA+St/Arg.

Mots clés : noyaux d'abricot, colorants anioniques, adsorption, dépollution, nanocomposites.

Abstract

In this study we used three adsorbents (NA, MMA / Arg and MMA + St / Arg) to remove anionic dye (red acid) in aqueous solution. The influence of the various adsorption parameters of this dye by these materials such as: the contact time, the pH of the solution, the adsorbent dose, the salinity and the initial concentration were studied. The second order model is the most suitable for simulating the adsorption kinetics of this dye. The pH effect shows that the optimal adsorption medium is acidic for NA; however, it is insensitive to changes in pH for MMA / Arg and MMA + St / Arg. The optimum dose of these adsorbents is 2 g / L. Salinity improves the adsorption of red acid. The adsorption isotherms were modeled by the Freundlich model for NA and Langmuir for MMA / Arg and MMA + St / Arg.

Key words: apricot kernels, anionic dyes, adsorption, depollution, nanocomposites.

ملخص

في هذه الدراسة ، استخدمنا ثلاثة مواد ماصة (NA) ، (MMA / Arg و MMA St / Arg) لإزالة صبغة أنيونية (حمض أحمر) في محلول مائي. تمت دراسة تأثير عوامل الامتزاز المختلفة لهذه الصبغة على هذه المواد مثل: وقت التلامس ، ودرجة الحموضة في المحلول ، والجرعة الممتصة ، والملوحة والتركيز الأولي. نموذج الترتيب الثاني هو الأنسب لمحاكاة حركية الامتزاز لهذه الصبغة. يظهر تأثير pH أن وسط الامتزاز الأمثل هو حامضي لـ (NA) ؛ اما بالنسبة الى المركبات النانوكومبوزية (MMA / Arg, MMA St / Arg) تمتز في مجال كبير لـ pH. الجرعة المثلى من هذه الممتزات هي 2 مغ / لتر. الملوحة تحسن امتصاص الأحماض الحمراء. على غرار متساوي الحرارة الامتزاز من

قبل نموذج Freundlich لـ NA و Langmuir لـ MMA / Arg و MMA St / Arg.

الكلمات المفتاحية: حبات المشمش ، الأصباغ الأنيونية ، الامتزاز ، إزالة الروائح ، المركبات النانوية.