

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة أحمد بوقرة بومرداس  
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie de l'environnement**

Présenté par :

**RECHACHE Amina**

**Thème :**

**Optimisation de l'élimination de la matière organique des eaux  
par adsorption**

**Mme BOUDIEB Naima**

Maître de conférences B FS-UMBB

Présidente

**Mme AKROUM-AMROUCHE Dahbia**

Maître de conférences B FS-UMBB

Promotrice

**Mme KHIER Nawal**

Maître de conférences B FS-UMBB

Examinatrice

**2020/2021**

## DÉDICACE

*Je dédie ce modeste travail:*

*A mes chers, père et mère, qui sans eux rien n'aurait pu être fait,*

*A mon cher mari et mes chers beaux parents,*

*A mes chers grands-parents,*

*A mes chers sœurs et frères,*

*A mes nièces et neveux,*

*A toute ma famille,*

*A toutes celles et ceux qui me sont chers,*

*Et À tous ceux qui auront le plaisir de lire ce mémoire.*

*M<sup>elle</sup> RECHACHE Amina*

## **Remerciements**

*En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à remercier particulièrement notre promotrice **Mme D. AKROUM-AMROUCHE**, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès UMBB, pour avoir proposée le sujet, pour avoir dirigée ce travail, pour ses conseils, sa gentillesse, sa patience, son encouragement durant la réalisation de ce mémoire ainsi pour le temps précieux qu'elle a bien voulu nous consacrer, elle a toujours par sa modestie été à l'écoute ; très disponible qu'elle veuille trouver ici l'expression de notre profond respect et sincère gratitude.*

*Je voudrai adresser nos vifs remerciements à **Mme BOUDIEB Naïma**, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès UMBB, pour avoir accepté d'être la présidente de notre jury de mémoire et à qui nous exprimons notre profond respect.*

*Je remercie également grandement **Mme KHIER Nawel**, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès UMBB, d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Enfin merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé directement ou indirectement à l'élaboration de ce mémoire.*

## ملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة قابلية استخدام مواد ماصة حيوية لإزالة الصبغة الموجبة (الميثيلين الأزرق) من محلول مائي. تم فحص تأثيرات المتغيرات التجريبية المختلفة وتم تحديد الظروف التجريبية المثلى. أشارت نتائج هذه الدراسة إلى أن قشر البيض و قشر الفول السوداني كانا ماصين فعالين في إزالة الصبغات الكاتيونية من الماء.

**كلمات مفاتيح :** التخثر، الأصباغ ، الامتزاز ، ماص، التحسين، تنقية المياه

## ABSTRACT:

The aim of this work is to study the feasibility of using bioadsorbents for the removal of a cationic dye (methylene blue) from an aqueous solution. The effects of various experimental parameters were examined and the optimal experimental conditions were decided. The results of this study indicated that eggshell and peanut hulls were effective adsorbents in removing cationic dyes from water.

**Key Words:** water treatment, dyes, biosorbents, adsorption, optimization

## Résumé :

Le but de ce travail consiste à l'étude de la faisabilité de l'utilisation des bioadsorbants pour l'élimination d'un colorant cationique (bleu de méthylène) d'une solution aqueuse. Les effets de divers paramètres expérimentaux ont été examinés et les conditions expérimentales optimales ont été décidées. Les résultats de cette étude ont indiqué que la coquille d'œuf et la coque d'arachide étaient des adsorbants efficaces pour éliminer les colorants cationiques des eaux.

**Mots clés :** Traitement des eaux, colorants, biosorbants, adsorption, optimisation.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicace	
Remerciements	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction	1
<b>Chapitre I. Partie bibliographique</b>	
I.1. Introduction	4
I.2. Définition du colorant	4
I.3. Utilisation et application des colorants	6
I.4. Classification des colorants	6
I.4.1. Classification chimique	6
I.4.1.1. Colorants azoïques	6
I.4.1.2. Colorants anthraquinoniques	7
I.4.1.3. Colorants indigoïdes	8
I.4.1.4. Colorants xanthines	8
I.4.1.5. Colorants phtalocyanines	8
I.4.1.6. Colorants nitrés et nitrosés	9
I.4.2. Classification tinctoriale	9
I.4.2.1. Colorants acides ou anioniques	9
I.4.2.2. Colorants basiques ou cationiques	10
I.4.2.3. Colorants de cuve	10
I.4.2.4. Colorants directs	11
I.5. Toxicités des colorants et danger environnemental	12
I.5.1. Dangers évidents	12
I.5.2. Dangers à long terme	13
I.6. Impact des colorants sur l'environnement	14
I.7. Blue de méthylène	15
I.7.1. Utilisation	15
I.7.2. Toxicité du bleu de méthylène	16
I.8. Méthode de traitement des eaux polluées par les colorants	16
I.8.1. Méthode physique	16
I.8.1.1. Adsorption et biosorption	16
I.8.1.1.1. Définition et principe	16
I.8.1.1.2 Classification des phénomènes d'absorption	18
I.8.1.1.3 Les différences entre chimisorption et la physisorption	18
I.8.1.1.4. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant	19
I.8.1.1.5. Les paramètres influençant l'adsorption	20
I.8.1.2. Méthode de filtration sur membrane	20
I.8.1.3. Méthode physico – chimique : coagulation – floculation	21
I.8.2. Méthode chimique	21
I.8.3. Méthode biologiques	22

Chapitre II. Matériel et méthodes

II.1. Introduction	23
II.2. Déterminer ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance du BM est maximale	23
II.3. La courbe d'étalonnage	23
II.4. Préparation des biomatériaux	24
II.4.1. Les biomatériaux bruts (COB, CAB)	24
II.4.2. Les biomatériaux calcinés (COC 700°C, COC 900°C, CAC 700°C)	25
II.4.3. Les biomatériaux ferriques (COF, CAF)	26
II.5. Principaux caractéristiques des biomatériaux	27
II.5.1. Taux d'humidité	27
II.5.2. Mesure de pH	27
II.5.3. Mesures de la masse volumique	28
II.5.4. Le volume poreux total (VPT)	28
II.5.5. La porosité de l'adsorbant	28
II.5.6. Point de détermination de zéro charge (pHz) pour les adsorbants étudiés	28
II.6. Optimisation de l'élimination du BM	29
II.6.1. Effet de la concentration initiale en biosorbants	29
II.6.2. Etude de l'effet des conditions opératoires	30
II.6.2.1. Effet du pH	30
II.6.2.2. Etude de la cinétique de l'élimination du BM et l'effet du temps de contact	30
II.6.2.3. Effet de la concentration du BM	30
II.6.2.4. L'effet de la température	30

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Caractérisation physico-chimique des biosorbants étudiés	31
III.1.1 Les principales caractéristiques de la CAB	31
III.1.2 Les principales caractéristiques de la COB	32
III.1.3 Les principales caractéristiques de la CAC 700	33
III.1.4 Les principales caractéristiques de la COC 900	33
III.1.5 Les principales caractéristiques de la COC 700	34
III.1.6 Les principales caractéristiques de la CAF	35
III.1.7 Les principales caractéristiques de la COF	35
III.2. L'absorbance d'une solution de BM	36
III.3. Courbe d'étalonnage	37
III.4. Détermination de zéro charge (pHz) des biosorbants étudiés	37
III.5. Elimination du BM en présence des différents biosorbants	39
III.5.1. Effet de la concentration des biosorbants	39
III.5.2. Effet du pH	40
III.5.3. Effet de la concentration du BM	40
III.5.4. Effet du temps de contact	41
III.5.5. Effet de la température	42
<b>Conclusion générale</b> .....	44
<b>Références</b> .....	45

# Liste des tableaux

## Chapitre I. Partie bibliographique

<b>Tableau I.1</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	5
<b>Tableau I.2</b>	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	19

## Chapitre III : Résultats et discussions

<b>Tableau III.1</b>	Caractérisation physico-chimique	31
<b>Tableau III.2</b>	Caractéristiques de la COB en poudre	32
<b>Tableau III.3</b>	Caractéristiques de la CAC 700 en poudre	33
<b>Tableau III.4</b>	Caractéristiques de la COC 900 en poudre	34
<b>Tableau III.5</b>	Caractéristiques de la COC 700 en poudre	34
<b>Tableau III.6</b>	Caractéristiques de la CAF en poudre	35
<b>Tableau III.7</b>	Caractéristiques de la COF en poudre	36

## Liste des figures

<b>Chapitre I. Partie bibliographique</b>		
Figure I.1	Formule développée du colorant azoïque	7
Figure I.2	Formule développée du colorant anthraquinoniques	7
Figure I.3	Formule développée du colorant indigoïdes	8
Figure I.4	Formule développée des colorantes xanthines	8
Figure I.5	Formule développée du colorant xanthines	9
Figure I.6	Ortho nitro phénol	9
Figure I.7	Formule développée du rouge Congo	10
Figure I.8	Structure chimique du BM	15
Figure I.9	Phénomène d'adsorption chimique et physique	18
Figure I.10	Mécanisme d'adsorption	20
<b>Chapitre II. Matériel et méthodes</b>		
Figure II.1	Coquille D'œuf Brute	24
Figure II.2	Cosse D'arachide	24
Figure II.3	Coquille D'œuf Calciné (900°C)	25
Figure II.4	Coquille D'œuf Calciné	25
Figure II.5	Coquille D'œuf Ferrique	26
Figure II.6	Cosse D'arachide Ferrique	26
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>		
Figure. III.1	Spectre d'absorbtion du BM	36
Figure. III.2	Courbe d'étalonnage	37
Figure. III.3	Point zéro charge (pHz) des biosorbants CO (A) et CA (B) étudiés	38
Figure. III.4	Effet de la concentration du biosorbant sur l'efficacité de l'élimination du BM	39
Figure. III.5	Effet pH sur l'efficacité de l'élimination du BM	40
Figure. III.6	Effet pH sur l'efficacité de l'élimination du BM	41
Figure. III.7	Cinétique de l'élimination du BM par les différents biosorbants	42
Figure. III.8	Effet de la température sur l'efficacité de l'élimination du BM par (a) les biosorbants (CAB,CAC,CAF) et par (b) les biosorbants (COB,COB 900,COB 700,COF	43

## Liste des abréviations

°C : Celsius

A : L'absorbance

BM : Bleu de Méthylène

C : Concentration

CAB: Coque d'arachide brute

CAC: Coque d'arachide calciné

CAF: Coque d'arachide ferrique

CBM : Concentration en BM

ChAP : Charbon Actif en Poudre

COB : Coquille d'œuf brute

COC: Coquille d'œuf calcinée

COF: Coquille d'œuf ferrique

HCl : Acide de chlorhydrique

L : Litre

m: Mètre

mg : Milligramme

Min : Minute

mm : Millimètre.

Mol : Mole

NaOH : Hydroxyde de sodium

pH<sub>pzc</sub> : Point de détermination de zéro charge

pH : potentiel Hydrogène

pHi : pH initial

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

R : Rendement

SPC : Sous Produits de Chloration

T : Température

t : Temps

UV : ultraviolet

V : Volume

VPT : Volume Poreux Totale

$\lambda$  max : la longueur d'onde maximale (nm)

$\lambda$  : La longueur d'onde (nm)

# Introduction général

L'eau est un constituant essentiel pour tous les organismes vivants, sa gestion est l'objet de forts enjeux géopolitiques (Ernst et *al*, 1969). Avec le développement de la technologie et l'accroissant démographique, les activités humaines dans les différents domaines industriels, urbains ou agricoles sont augmentés et ça peuvent engendrer une menace sur les ressources en eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs. Le rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant provoque une dégradation de l'écosystème (Barka, 2008). Il est nécessaire de limiter et de traiter ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté, efficace et économique.

Les colorants sont les polluants les plus importants, ils ont une structure moléculaire complexe et ils sont classés en deux familles soluble et insoluble dans l'eau. Les colorants solubles dans l'eau sont néfastes en raison de leur toxicité, une fois dissous dans l'eau, ils seront plus stables et difficilement biodégradables, à titre d'exemple, les industries telles que le textile, le cuir, le papier, les plastiques utilisent et consomment d'importantes quantités d'eau et colorants pour colorer leurs produits. Cela a généré d'importantes quantités d'eaux usées et colorés. La présence même de très petites quantités de certains colorants dans l'eau est visible et indésirable. (Forgacs, 2004, Rai, 2005). Si les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable, ils vont s'accumuler dans l'écosystème et peuvent constituer une grande menace pour notre santé et pour notre environnement.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. L'application de la technique d'adsorption pour le traitement des colorants est très ancienne et reste la technique la plus répandue vue les avantages qu'elle présente par rapport aux autres techniques. Pour que l'utilisation de ces adsorbants devienne plus effective, les recherches se sont orientées vers l'étude des mécanismes régissant la fixation des molécules de colorants sur les adsorbants. Il est évident que l'interaction entre les colorants et ces adsorbants dépend du type de groupements réactifs sur la molécule du colorant, ainsi que les fonctions de surface que renferme le solide.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Beaucoup de chercheurs ont montré un grand intérêt pour les adsorbants préparés à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme : la cosse de noix de coco (Zawlotski, 2004), écorce de paume et bagasse de canne à sucre (Hasfalina et *al.*, 2015), les noyaux de pêche (Aarfane et *al.*, 2015), les noyaux des dattes (Attia and Girgis, 2008), les noyaux d'olives (Ahmed and Dhedan, 2012), les coquilles d'amande, le chitosan (Berrios et *al.*, 2012) et la coquille d'œuf (Javed, 2011), pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces bioadsorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces.

C'est dans cette optique que le thème de ce mémoire a été proposé. Notre but de travail sera focalisé principalement sur :

- 1- Traitement des eaux contaminées par un colorant cationique (le bleu de méthylène : BM).
- 2- La caractérisation et la valorisation des biosorbants étudiés les coquilles des œufs « CO » et les cosses d'arachide « CA » modifiées et brute comme adsorbants dans l'élimination des colorants.
- 4- L'effet de la concentration initiale des matériaux, du pH, du colorant, de la température et du temps de contact ont été également étudiés.
- 5- Une étude comparative sur l'efficacité de décoloration de l'eau par l'utilisation des biosorbants et du charbon actif (cinétique) dans les conditions opératoires optimales obtenues.

Pour présenter ce travail, nous l'avons scindé en trois chapitres :

La première partie concerne une étude bibliographique renfermant des généralités sur les colorants (définition, applications et utilisation, classifications, toxicité et dangers environnementaux, Impact des colorants sur l'environnement), bleu de méthylène (Utilisation, Toxicité), méthode de traitement des eaux polluées par les colorants

La seconde partie de ce travail concerne l'expérimental où les différents réactifs, instruments, méthodes de caractérisations et de dosage, sont présentés. Les différents protocoles et étapes expérimentales ainsi que les valeurs des paramètres opératoires utilisés pour chaque expérience, sont mentionnés.

La dernière partie du travail concerne la présentation des résultats trouvés ainsi que leurs interprétations et discussion.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale, résumant les résultats expérimentaux obtenus.

## Chapitre I : Etude bibliographique

### I.1. Introduction:

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis des époques préhistoriques. (Christie, 2001). Ces substances fortement colorées interagissent avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant (Saidi, 2013). Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes. Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans Spectre visible (380 à 750 nm), (Alaounia, 2009).

En outre, il y a une infinité d'exemples de couleurs synthétiques, produits de l'industrie chimique. Ces couleurs ont généralement un but purement décoratif ou esthétique, mais les couleurs dans certains cas spécifiques peuvent être employées pour donner l'information essentielle, par exemple en feux de signalisation et câbles électriques de code à couleur (Iqbal, 2008).

### I.2. Définition du colorant :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable (Benamraoui, 2009). En générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques (Ben Mansour et *al.*, 2011).

Le chromophore est Constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ( $-\text{NO}_2$ ), le diazo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), le nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), le thiocarbonyl ( $-\text{C}=\text{S}$ ), le carbonyl ( $-\text{C}=\text{O}$ ), ainsi que les alcènes ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées (De Reguardati and Barthe, 2012).

Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH, SO<sub>3</sub>, OH) ou basiques (NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>). L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur un support, peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux (De Reguardati and Barthe, 2012).

Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice c'est la troisième partie du colorant (Benaissa, 2012).

Dans l'ultraviolet, on observe une absorption associée à la présence de groupes chromophores non saturés présentant des électrons  $\pi$  et / ou des doublets libres d'électron dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités des structures comme la conjugaison de liaisons multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption (tableau I.1), (Ben Mansour et al., 2011)

**Tableau I.1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
<b>Azo (-N=N-)</b>	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
<b>Azométhine (-CH=N-)</b>	Amine secondaire (-NHR)
<b>Azoxy (-N=N=O)</b>	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
<b>Nitro (-NO<sub>2</sub> ou =NO-OH)</b>	Hydroxyl (-OH)
<b>Nitroso (-N=O ou -N-OH)</b>	Métoxy (-OCH <sub>3</sub> )
<b>Carbonyl (=C=O)</b>	Iode (-I)
<b>Thio (&gt;C=S)</b>	Brome (-Br)
<b>Ethényle (-C=C-)</b>	Chlore (-Cl)

### **I.3. Utilisation et application des colorants :**

La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à plus de 800 000 t.an<sup>-1</sup>. Les colorants azoïques constituent la famille de colorant la plus utilisée et représentent 65 à 70 % de la production mondiale de matières colorantes (Gupta and Suhas, 2009). Ces colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'une ou plusieurs liaisons azoïques (-N=N-) (Van der Zee et *al.*, 2003). Une partie de ces colorants, 15 à 20% (soit 140 000 t.an<sup>-1</sup>) sont rejetés dans la nature (Mansour et *al.*, 2011).

Les secteurs industriels consommateurs de colorants sont : l'industrie alimentaire, pharmaceutique, la microbiologie, la médecine, la peinture, le bâtiment, l'automobile, l'imprimerie, la cosmétique, la chimie et dans la plasturgie (Salah, 2012).

### **I.4. Classification des colorants :**

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés.

Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (Seyewet et Sisle, 1896) ; d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques), (Ben Mansour et *al.*, 2011).

#### **I.4.1. Classification chimique :**

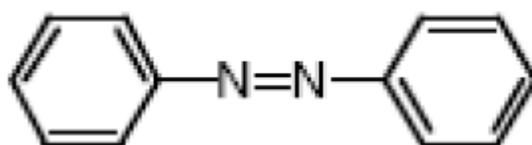
Le classement chimique des colorants repose sur la nature des groupements chromophores de ces molécules (Ben Mansour et *al.*, 2011).

##### **I.4.1.1. Colorants azoïques :**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques (Naidja, 2010) Cette catégorie de colorants est

actuellement la plus répandue sur le plan d'application, ils représentent plus de 50% de la production mondiale (Madani, 2014).

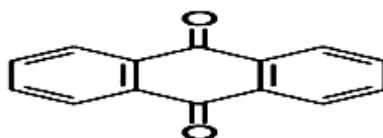
Selon le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques (Reffas, 2010). Ils répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs, réactifs solubles dans l'eau, dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau (Barka, 2008). (Figure I.1)



**Figure I.1.** Formule développée du colorant azoïque (Barka, 2008).

#### **I.4.1.2. Colorants anthraquinoniques :**

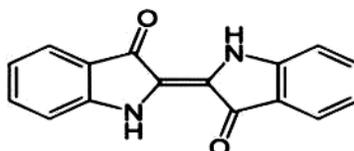
Les colorants anthraquinoniques d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène dont le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amino (Hammami, 2010). Ces colorants sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose (Chenini, 2012). (Figure I.2)



**Figure I.2.** Formule développée du colorant anthraquinoniques (Barka, 2008).

#### I.4.1.3. Colorants indigoïdes :

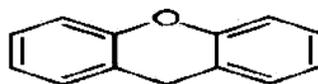
Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Ben Mansour et *al.*, 2011). ( Figure I.3)



**Figure I.3.** Formule développée du colorant indigoïdes (Tayeb and Mokdad, 2020).

#### I.4.1.4. Colorants xanthines :

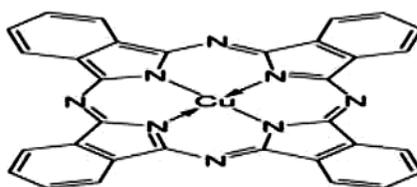
Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc (Ben Mansour et *al.*, 2011). (**Figure I.4**)



**Figure I.4.** Formule développée des colorantes xanthines (Tayeb and Mokdad, 2020).

#### I.4.1.5. Colorants phtalocyanines :

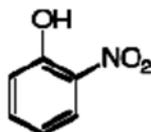
Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'unhalogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Ben Mansour et *al.*, 2011). (Figure I.5)



**Figure I.5.** Formule développée du colorant xanthines (Ben Mansour et *al.*, 2011).

#### **I.4.1.6. Colorants nitrés et nitrosés :**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Ben Mansour et *al.*, 2011). (Figure I.6)



**Figure I.6.** Ortho nitro phénol (Tayeb and Mokdad, 2020).

#### **I.4.2. Classification tinctoriale :**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon la liaison colorant/substrat. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les autochromes (Madani, 2014).

### I.4.2.1. Colorants acides ou anioniques :

Les colorants acides ou anioniques sont anioniques sulfonates (NaSO sous forme de sels de sodium ou de potassium solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein des sols.

L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles cette famille, on peut citer le rouge Congo20 (Reffas, 2010). (Figure I.7)

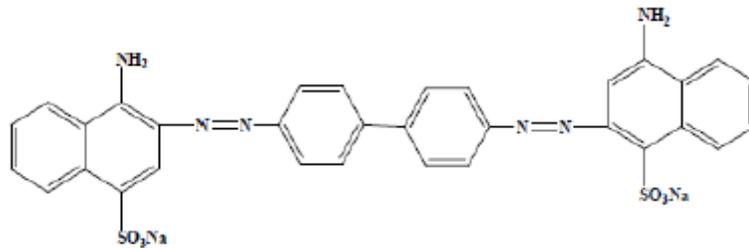


Figure I.7. formule développée du rouge Congo (Barka, 2008).

### I.4.2.2. Colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques est une classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.

La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. 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 (Ben Mansour et *al.*, 2011).

### **I.4.2.3. Colorants de cuve :**

Sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco-dérivés. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.

Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim (Ben Mansour et *al.*, 2011).

### **I.4.2.4. Colorants directs :**

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule (Ben Mansour et *al.*, 2011).

- 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. On peut distinguer deux types :
  - ✓ *Colorants à complexe métallifère type 1 :1* : Colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.
  - ✓ *Colorants à complexe métallifère type 1 :2* : Deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5.
- Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylnsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus

fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

- Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintes en modifiant le procédé. Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester.
- Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite ré-oxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne (Ben Mansour et *al.*, 2011).

## **I.5. Toxicités des colorants et danger environnemental :**

### **I.5.1. Dangers évidents :**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales.

**a) Eutrophisation :** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (Alaounia, 2009).

**b) Sous-oxygénation :** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (Higarashi, and Jardim ,2002).

**c) Couleur, turbidité, odeur :** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques (Macounova, 2003).

#### **I.5.2. Dangers à long terme :**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (Alaounia, 2009).

**a) La persistance :** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles (Ollis and Al-Ekabi, 1993). 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 substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- b) 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.
- c) Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (Galindo, 2001).
- d) Sous-produits de chloration (SPC) :** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) 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 (Sauer and Cesconeto, 2002).

## **I.6. Impact des colorants sur l'environnement:**

Selon, 10 à 15% des colorants utilisés sont déversés dans l'environnement sans traitement. L'impact de la pollution des eaux par rejet sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. L'effet des polluants organiques est assez particulier à cause de leur bioaccumulation, leur toxicité et leur persistance dans l'environnement (Qayyum, 2006).

Les colorants rejetés (par les industries textiles, les laboratoires, les officines de nettoyage des vêtements, etc.) sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Dans l'écosystème, ces eaux résiduaires constituent une source dramatique de pollution (des eaux de surface et des nappes phréatiques), d'eutrophisation des eaux donc une asphyxie des microorganismes et de perturbation de la vie Aquatique (Yuan et *al.*, 2005).

Les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière à l'eau. Cette interférence inhibe la photosynthèse des végétaux aquatiques. Par ailleurs, l'élimination des colorants résiduels des eaux usées constitue actuellement une préoccupation écologique majeure.

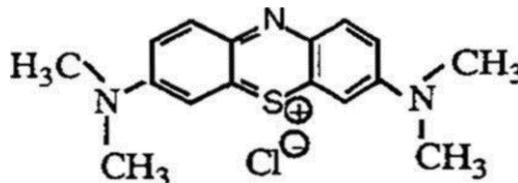
Cette préoccupation se traduit par le danger potentiel de bioaccumulation des sous-produits dans la chaîne alimentaire pouvant affecter l'Homme (Qayyum, 2006).

La bioconcentration des polluants dans la nature peut avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique (la faune et la flore) Les effets cancérigènes et mutagènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amine. Ainsi, une fois dans l'organisme, ces molécules attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN causant une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer. De ce fait, elles affectent la chaîne alimentaire.

En plus de leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, les sous-produits bio récalcitrants peuvent migrer à de très grandes distances et se déposer loin des lieux de rejet. C'est le cas par exemple des pesticides, des hydrocarbures, des colorants et leurs dérivés. La chimie de synthèse est capable de produire une infinité de composés exogènes au système naturel dont leurs interactions peuvent conduire aux sous-produits nocifs pour le milieu naturel (Qayyum, 2006).

### **I.7. Blue de méthylène :**

Le Blue de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine (Figure I.8), de formule générale  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  et de point moléculaire  $PM= 319,85$  g/mol a été pris comme polluant model pour notre étude (Barka, 2008). (Figure I.8)



**Figure I.8.** Structure chimique du BM (Barka, 2008).

#### **I.7.1. Utilisation :**

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM :

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques et teint le collagène des tissus en bleu.
- Coloration du coton, bois, soie et papier (Chenini, 2012) ;
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses (Merzoug, 2014) ;
- Antiseptique (Barka, 2008). Un antirhumatismal (Hammami, 2010) ;

- Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes (Lemlikchi, 2012) ;
- Indicateur coloré redox ;
- Encre alimentaire pour estampiller les viandes ;
- Marqueur afin de tester la perméabilité des tissus organiques ou d'un organe ;
- Traitement d'appoint des plaies superficielles chez le cheval ;
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique (Aliouche, 2007).

### **I.7.2. Toxicité du bleu de méthylène :**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit sur l'environnement et comme médicament (Khalfaoui, 2012).néanmoins, il peut causer des douleurs Thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée (Aliouche, 2007).Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants (Ghali, 2008),et les eaux (Chenini, 2012) .

L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

### **I.8. Méthode de traitement des eaux polluées par les colorants :**

Le traitement des eaux usées nécessite l'application de différentes techniques qui peuvent être d'ordre mécanique, physique, chimique ou encore biologique.

Au nombre des technologies utilisées, nous pouvons citer la coagulation, la filtration, l'osmose inverse, traitement aérobie et anaérobie, les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption. Leur mise en œuvre peut être simultanée ou successive suivant le degré de pollutions des eaux à traiter.

En général, le traitement des eaux usées commence par un prétraitement qui permet d'éliminer la pollution insoluble (Bamouni, 2016).

### **I.8.1. Méthode physique :**

#### **I.8.1.1. Adsorption et biosorption :**

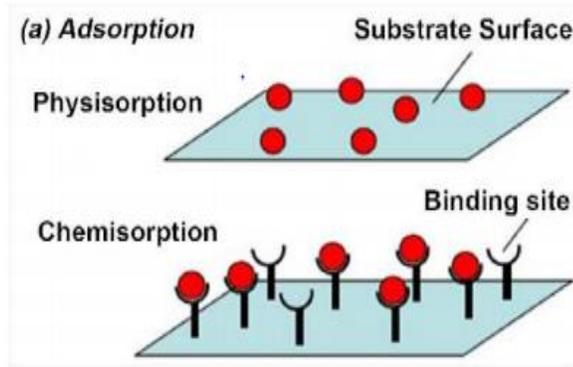
##### **I.8.1.1.1. Définition et principe**

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules organiques extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés. Le matériau qui adsorbe est l'adsorbant et la molécule adsorbée, l'adsorbat. Le transfert de masse de l'adsorbat de la phase liquide vers la surface de l'adsorbant est le phénomène de base mis en jeu dans l'adsorption (Degremont, 2005). Les principaux matériaux adsorbants que l'on trouve sur le marché sont les zéolithes, le gel de silice, les adsorbants synthétiques tels que les résines.

Le processus de biosorption transfère de manière significative les colorants de l'effluent aqueux vers une phase solide, diminuant ainsi leur biodisponibilité pour les organismes vivants (Alencar et *al.*, 2012).

Dans la littérature plusieurs biosorbants basés sur des sous-produits agricoles à faible coût ont été utilisés pour des fins environnementales et pour la sorption de colorants à partir des eaux usées, notamment les charbons actifs à base de bois ou de noix de coco, la moelle de banane (Namasivayam and Kanchana, 1992) .l'écorce d'orange (Namasivayam et *al.*, 1996), la paille de blé (Robinson et *al.*, 1992).

On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique appelée physisorption et l'adsorption chimique dite chimisorption (Figure I.9).



**Figure I.9:** Phénomène d'adsorption chimique et physique (Kennedy et *al.*, 2018)

#### I.8.1.1.2 Classification des phénomènes d'absorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbé, Les forces responsables du phénomène d'adsorption et selon les types et la nature des interactions adsorbé-adsorbant ou les force qui maintiennent les particules sur la surface solide peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption".

##### A. L'adsorption physique ou physisorption :

Encore appelée adsorption de Van der Waals, elle est caractérisée par une interaction faible avec une énergie d'adsorption inférieure à 40 KJ/mol. La physisorption s'effectue sans modification de la structure moléculaire et est réversible (la désorption peut se faire en diminuant la pression et en augmentant la température).

La force électrostatique (types dipôles, liaison hydrogène ou Van Der Waals) est le principe physique fondamental qui décrit les interactions entre les molécules de solutés et de substrat. Ainsi, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches : c'est une adsorption multicouche (Barghi, 2014 ; Bamouni, 2016).

**B. L'adsorption chimique ou chimisorption :**

La chimisorption est généralement irréversible. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie d'adsorption est forte et comprise entre 40 KJ.mol<sup>-1</sup> et 800 KJ.mol<sup>-1</sup>. La répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée subit une profonde modification. En fonction la nature des molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. La chimisorption est une adsorption monocouche (Bamouni, 2016).

**I.8.1.1.3 Les différences entre chimisorption et la physisorption**

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2 :** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

<b>Propriété :</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
<b>Types de liaison</b>	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
<b>Température du processus</b>	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température de l'adsorbat
<b>Individualité des molécules</b>	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Cinétique</b>	Rapide, indépendante de la température	Très lente
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Inferieur a 10 Kcal/mole	Supérieure à 10 Kcal/mole
<b>énergies mises en jeu</b>	Faible	Élevée
<b>Types de formation</b>	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

#### I.8.1.1.4. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant :

La séparation par adsorption est un transfert de masse à partir de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du charbon actif. Il s'effectue en trois étapes (Dias, 2007) :

- La diffusion extra-granulaire de la matière est le transfert du soluté de la phase fluide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant ;
- Le transfert intra-granulaire de la matière est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs ;
- La réaction d'adsorption au contact des sites actifs (paroi des pores) : l'adsorbat est considéré comme immobile quand il est adsorbé.

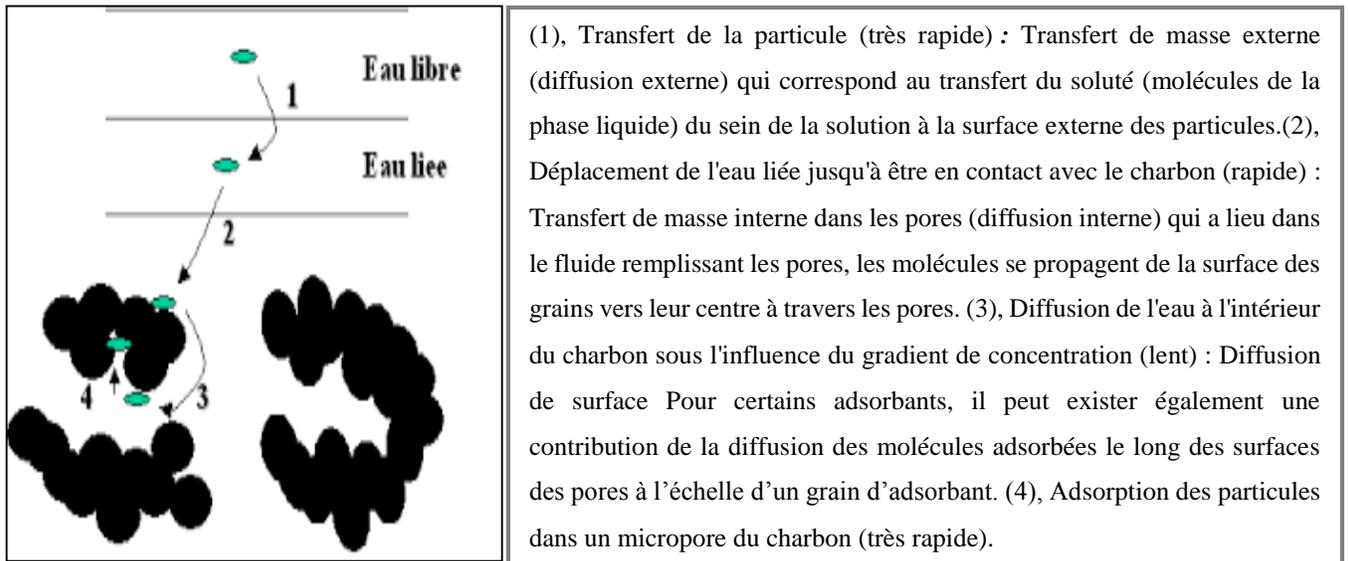


Figure I.10 : Mécanisme d'adsorption

#### I.8.1.1.5. Les paramètres influençant l'adsorption :

Les paramètres qui influent l'adsorption (Abouzaid, 2001 ; Catherine, 2009) :

- La polarité et la taille des molécules adsorbées ;
- La nature des groupements fonctionnels ;
- Le temps de contact et la solubilité des molécules adsorbées ;
- La surface spécifique qui dépend des pores (forme, taille et distribution) ;

- La quantité de l'adsorbant, la concentration initiale de colorant, le pH et la température.

La principale limite du traitement par charbon actif est le transfert d'une concentration importante de polluants non dégradés sur le charbon actif qui nécessite un traitement ultérieur afin de régénérer. Pour résoudre ce problème, la présente étude a utilisé du charbon actif imprégné à l'oxyde de manganèse qui est un oxydant des polluants organiques.

#### **I.8.1.2. Méthode de filtration sur membrane :**

Elle est composée de la microfiltration, de l'ultrafiltration, de la nanofiltration et de l'osmose inverse. La méthode est appliquée dans le traitement des eaux de boisson et de certains types d'eaux usées. Cependant, l'utilisation de cette technologie dans le traitement des eaux usées colorantes est freinée par sa forte demande en énergie, son coût élevé, le colmatage des pores et sa courte durée de vie (Suhas, 2009). Seule l'osmose inverse est la plus utilisée pour la décoloration et la désalinisation des eaux usées colorantes (Calabro et *al.*, 1990). Par ailleurs, Taylor et Jacobs (1996) estiment que la nanofiltration et l'osmose inverse peuvent servir à la réduction partielle de la couleur.

#### **I.8.1.3. Méthode physico – chimique : coagulation – floculation :**

La coagulation - floculation est un processus physico-chimique par lequel des particules colloïdes ou des solides sont déstabilisées par addition d'un réactif chimique, le coagulant suivi de leur agglomération en microfloc, puis en flocons volumineux décantables. Dans le cas des effluents colorants, la coagulation-floculation est favorisée par les ions aluminium ( $Al^{3+}$ ), les ions calcium ( $Ca^{2+}$ ) ou ferrique ( $Fe^{3+}$ ) (Gupta and Suhas, 2009). Ce procédé produit une énorme quantité de boue et qui nécessite des coûts additionnels pour leur traitement en vue de valorisation (Vandevivere-Philippe et *al.*, 1998). Par ailleurs, la coagulation-floculation n'est pas efficace dans l'élimination des colorants soluble et azoïque (Raghavacharya, 1997).

#### **I.8.2. Méthode chimique :**

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, le traitement d'eaux usées chargées de

constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique (Lemlikchi, 2012).

### **I.8.3. Méthode biologiques :**

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation des composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation (Aliouche, 2007).

## Chapitre II : Matériel et méthodes

### II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter le matériel et les méthodes utilisés pour l'étude de l'efficacité de l'élimination du colorant cationique (bleu de méthylène : **BM**) par l'utilisation des bioadsorbants : COB, COC, COF, CAB, CAC et CAF et pour la caractérisation de ces biomatériaux. L'effet de la concentration initiale des biomatériaux, du colorant et du pH ont été également étudiés.

### II.2. Déterminer ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance du BM est maximale :

$\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance du BM est maximale est déterminée par la mesure des absorbances de la solution fille de 10 mg de BM/l d'eau distillée, de 200 à 800 nm, préparée par la dilution de la solution mère 1g/l.

### II.3. La courbe d'étalonnage :

Sur la base de ce résultat, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour les quels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

Pour effectuer l'étalonnage des mesures ont été faites sur des solutions (1, 5, 10, 25, 30 mg/l) préparées par dilution à partir des solutions mères.

Une gamme d'étalon permettra de déterminer une corrélation entre la  $DO_{nm}$  et la concentration en bleu de méthylène (poids mg/volume L). La limite de linéarité est de 35 mg/l de bleu de méthylène. Pour les échantillons ayant des concentrations en bleu de méthylène élevées, on les dilue au  $\frac{1}{4}$  et on répète l'essai. On a :  $C_2/C_1 = V_1/V_2 = 1/4$ .

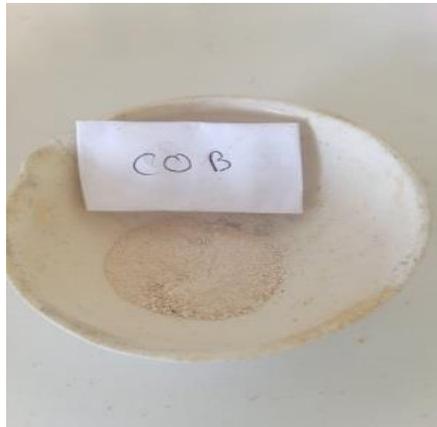
Pour cela 1 ml de la solution traitée par les matériaux (ayant une concentration élevée en BM supérieure à 35 mg/l) et centrifugée sera pipetée à l'aide d'une pipette dans un tube à essai et on lui ajoute 3 ml d'eau (dilution) et on répète l'essai (lecture de l'absorbance par spectrophotomètre de la solution diluée).

Grace à la courbe d'étalonnage, on effectue une corrélation entre la  $DO_{nm}$  mesurée de la solution diluée  $C_2$  et la concentration en bleu de méthylène, la concentration trouvée sera multipliée x 4 car :  $C_1=4 \times C_2$ .

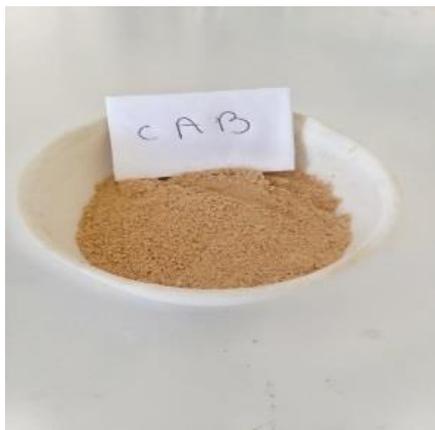
## II.4. Préparation des biomatériaux :

### II.4.1. Les biomatériaux bruts (COB, CAB) :

Les biomatériaux bruts (COB, CAB) ont été collectés, lavés avec l'eau du robinet pour éliminer toutes les matières inutiles collées, ces dernières ont été séchées  $80^\circ\text{C}$  dans une étuve pendant 2heure. Les biomatériaux séchés ont été broyés et converties en une poudre fine.



**Figure II.1.** Coquille d'œuf brute



**Figure II.2.** Cosse d'arachide

**II.4.2. Les biomatériaux calcinés (COC 700°C, COC 900°C, CAC 700°C) :**

Les biomatériaux (COB, CAB) ont été conservés dans des récipients de porcelaine et ont été calcinés dans un four (marque Stnart) dans des conditions d'air statiques pendant 2 heures.



**Figure II.3.** Coquille d'œuf calciné (900°C)



**Figure II.4.** Coquille d'œuf calciné (700°C)

### II.4.3. Les biomatériaux ferriques (COF, CAF) :

200 g de biomatériaux ont été agité à 200trs/min avec 400 ml d'eau distillée à une température de 80 ° C. A ce mélange on ajoute une solution de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (24,4 g) et  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (16,8 g) dilués préalablement dans 400 ml d'eau distillée. Sous une agitation continue on ajoute goutte à goutte 200 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) et on maintien l'agitation à 80°C pendant 20 min (agitateur de marque. Lorsque le pH est à 10,5, le mélange est agité pendant 10 minutes supplémentaires. Apres refroidissement à température ambiante et précipitation, le mélange sera filtré le solide (la poudre filtrée) a été lavé 3 fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre, sèche à l'étuve à 100 ° C (la marque Binder) pendant 2 heures, pesez et stocker (Dirgayanti et *al.* 2021)



**Figure II.5.** Coquille d'œuf ferrique



**Figure II.6.** Cosse d'arachide ferriqu

## II.5. Principaux caractéristiques des biomatériaux :

Dans notre étude, nous avons étudié six bioadsorbants : COB, COC, COF, CAB, CAC et CAF, dont les principales caractéristiques seront déterminées.

### II.5.1. Taux d'humidité :

C'est le rapport, exprime en pourcentage du poids de l'eau contenu dans l'adsorbant, au poids même matériau sec.

On pèse 4g du biomatériau qu'on introduit dans un creuset en céramique, soit (**P<sub>1</sub>**) le poids du creuset contenant la masse initiale. On place ensuite l'échantillon dans une étuve à 105 C° pendant 16h jusqu'on poids stable. On pèse de nouveau l'échantillon, soit (**P<sub>2</sub>**) poids du creuset contenant la masse sèche.

Le taux d'humidité est :

$$H(\%) = [(P_1 - P_2) / (P_1 - P_0)] \quad (\text{II.1})$$

Avec : P<sub>0</sub> (g) : poids du creuset vide ; P<sub>1</sub> (g) : poids du creuset contenant la masse initiale ; P<sub>2</sub>(g): poids du creuset contenant la masse sèche.

### II.5.2. Mesure de pH :

Le pH est une notion qui permet de façon commode de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution.

Dans un bécher on met une masse d'adsorbant 2g, à laquelle on ajoute de l'eau distillée 50ml. On procède ensuite à une agitation pendant 30h. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pH-mètre après 24h.

### II.5.3. Mesures de la masse volumique :

La mesure de la masse volumique apparente (aérée) et (tassé) de poudre d l'adsorbant est un test simple et rapide. On pèse une masse m<sub>0</sub>(g) de la poudre puis on l'introduit précieusement à l'aide d'un entonnoir dans une éprouvette graduée, et on note directement le volume occupé par la masse m<sub>0</sub> (g). On tape légèrement à l'aide d'une baguette de verre les parois de l'éprouvette on remarque que le volume V<sub>1</sub>(ml) initiale passe à un volume V<sub>2</sub> (ml), notant que V<sub>1</sub> (ml) est supérieur à V<sub>2</sub> (ml). Trois essais sont nécessaires pour faire la moyenne et minimiser les erreurs.

La masse volumique apparente et réelle est déterminée comme suit :

$$\rho \text{ (apparente)} = m_0 / V_1 \quad (\text{II.2})$$

$$\rho \text{ (réelle)} = m_0 / V_2 \quad (\text{II.3})$$

Avec :  $m_0$  : la masse initiale (prise d'essai) ;  $V_1$  (ml) : volume aéré occupé par la poudre de l'adsorbant ;  $V_2$  (ml) : volume tassé occupé par la poudre de l'adsorbant

#### **II.5.4. Le volume poreux total (VPT) :**

Le VPT est donnée par la relation suivante :

$$\text{VPT} = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad (\text{II.4})$$

#### **II.5.5. La porosité de l'adsorbant :**

La porosité est le volume de l'adsorbant qui n'est pas occupé par la matière solide. La microporosité et la macroporosité forment la porosité totale.

La porosité se calcule avec la masse volumique réelle et la masse volumique apparente. La formule pour le calcul de la porosité est la suivante :

$$\varepsilon = (\rho - \rho') \times 100 / \rho \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$\varepsilon$ : est la porosité ;  $\rho$  : la masse volumique réelle ;  $\rho'$  : la masse volumique apparente.

#### **II.5.6. Point de détermination de zéro charge (pHz) pour les adsorbants étudiés :**

Le point de charge zéro (pHz) devait être étudié pour trouver la charge de surface des adsorbants étudiés.

Pour la détermination du pHz, On a préparé 0,1 M de KCl et son pH initial a été ajusté entre 2,0 et 12,0 en utilisant NaOH et HCl. Ensuite, 25 ml de KCl à 0,1 M ont été prélevés dans les flacons de 100 ml et 0,05 g de chaque adsorbant ont été ajoutés à chaque solution. Ces flacons ont été agités et conservés pendant 24 h et le pH final des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Les graphiques ont été tracés entre pH final et pH initial.

## II.6. Optimisation de l'élimination du BM :

### II.6.1. Effet de la concentration initiale en biosorbants:

L'adsorption est effectuée par la mise en contact de l'eau contenant du BM à une concentration de 55mg/l avec des quantités croissantes d'adsorbant (0.5-3 g).

Deux procédés ont été utilisés, un classique où les essais sont effectués dans une série de béchers à une vitesse bien déterminée de 120 tour/min durant 25 min suivie par la centrifugation à 4000 tours/min pendant 5 minutes (marque de la centrifugeuse Hermle) des échantillons des eaux traitées, tout en évitant une éventuelle remise en suspension afin de séparer l'adsorbat de l'adsorbant et l'autre avec filtration sur bioadsorbant dans une colonne verticale graduée.

La mesure de la  $DO_{660nm}$  et du pH sont effectuées en utilisant un spectrophotomètre (marque spectrophotomètre (Biotech Engineering Management Cio Ltd (Uk)) et un pH mètre (marque Hanna), respectivement.

Pour évaluer analytiquement l'efficacité du traitement, une certaine quantité d'eau traitée est prélevée ce qui permet de déterminer la dose optimale de chaque biosorbant ainsi que les conditions opératoires.

Les solutions traitées aux biomatériaux sont analysées par spectrométrie UV-Visible, les DO mesurées à  $\lambda_{max}$  seront exprimées en mg/l grâce à cette courbe d'étalonnage :  $DO_{660nm} = 0.0687 C(mg/l)$ , qui permet d'en déduire la concentration du colorant (mg/l) en fonction du temps ou bien son % d'élimination (R%) :

$$R\% = [(C_0 - C)/C_0] \times 100 = [1 - (C/C_0)] \times 100 \quad (II.6)$$

Avec :  $C_0$ = concentration du BM avant traitement (initiale),  $C$ = concentration du BM après traitement (finale)

### II.6.2. Etude de l'effet des conditions opératoires :

L'étude de l'adsorption du colorant de Bleu de Méthylène sur les biosorbants en poudre, implique de toute évidence la détermination de l'influence de quelques paramètres, le pH, le temps du contact, et la température, sur l'efficacité du traitement par des doses optimales des biosorbant afin d'évaluer l'effet de ces facteurs sur l'efficacité du traitement.

Ci-après les protocoles opératoires réalisés pour étudier l'effet de ces facteurs.

**II.6.2.1. Effet du pH :**

L'adsorption est effectuée par mise en contact de l'eau synthétique non traitée (55 mg/l du BM) avec des quantités optimales des biosorbants étudiés à des pH allant de 3 à 11. Le pH de la solution a été ajusté par addition d'une solution de HCl à 0,1 N ou NaOH 0.1N.

**II.6.2.2. Etude de la cinétique de l'élimination du BM et l'effet du temps de contact :**

Pour évaluer analytiquement l'efficacité du traitement, une certaine quantité d'eau traitée dans les conditions optimales est prélevée durant le traitement (4-25 min) et centrifugée à 4000 tours/min pendant 5 minutes, tout en évitant une éventuelle remise en suspension du floc ainsi formé afin de déterminer la concentration en colorant résiduaire en fonction du temps ce qui permet de suivre les cinétiques de l'élimination du BM.

**II.6.2.3. Effet de la concentration du BM :**

L'effet de la concentration du BM allant de 20 à 60 mg/l sur l'efficacité d'élimination du BM, est étudié dans les conditions opératoires optimales décrites précédemment.

**II.6.2.4. L'effet de la température :**

Des essais d'adsorption du BM sont effectués à différentes températures allant de 20°C jusqu'à 55°C sur un agitateur magnétique avec plaque chauffante, afin d'étudier l'effet de la température sur l'efficacité du traitement des échantillons d'eaux contaminées par le BM.

## Chapitre III. Résultats et discussions

### III.1. Caractérisation physico-chimique des biosorbants étudiés :

#### III.1.1 Les principales caractéristiques de la CAB :

Les principales caractéristiques de la CAB utilisé sont présentées dans le tableau III.1

**Tableau III.1.** Caractérisation physico-chimique

<b>Nom du produit : CAB en poudre</b>	
<b>Aspect</b>	
<b>Apparence</b>	Poudre
<b>Couleur</b>	Marrant
<b>Odeur</b>	Sans
<b>Autres propriétés Physiques et Chimiques</b>	
<b>pH</b>	6.20
<b>Densité apparentes</b>	0.30
<b>Densité réelle</b>	0.46
<b>Taux d'humidité en %</b>	4.65
<b>Le volume poreux total (VPT) (ml/g)</b>	1.16
<b>La porosité de l'adsorbant</b>	34.78

### III.1.2 Les principales caractéristiques de la COB :

Les principales caractéristiques de la COB utilisé sont présentées dans le tableau III.2

**Tableau III.2 :** Caractéristiques de la COB en poudre

<b>Nom du produit : COB</b>	
<b>Aspect</b>	
<b>Apparence</b>	Poudre
<b>Couleur</b>	Blanc cassé
<b>Odeur</b>	Sans
<b>Autres propriétés Physiques et Chimiques</b>	
<b>pH</b>	6.61
<b>Densité apparentes</b>	1.2
<b>Densité réelle</b>	1.25
<b>Taux d'humidité en %</b>	0.25
<b>Le volume poreux total (VPT) (ml/g)</b>	0.03
<b>La porosité de l'adsorbant</b>	4

### III.1.3 Les principales caractéristiques de la CAC 700 :

Les principales caractéristiques de la COC en poudre utilisé sont présentées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** Caractéristiques de la CAC 700 en poudre

<b>Nom du produit : CAC 700 en poudre</b>	
<b>Aspect</b>	
<b>Apparence</b>	Poudre
<b>Couleur</b>	Noir
<b>Odeur</b>	Sans
<b>Autres propriétés Physiques et Chimiques</b>	
<b>pH</b>	9.5
<b>Densité apparentes</b>	0.66
<b>Densité réelle</b>	1.2
<b>Taux d'humidité en %</b>	4.5
<b>Le volume poreux total (VPT) (ml/g)</b>	0.68
<b>La porosité de l'adsorbant</b>	45

### III.1.4 Les principales caractéristiques de la COC 900 :

Les principales caractéristiques de la COC en poudre utilisé sont présentées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Caractéristiques de la COC 900 en poudre

<b>Nom du produit : COC 900 en poudre</b>	
<b>Aspect</b>	
<b>Apparence</b>	Poudre
<b>Couleur</b>	Noir
<b>Odeur</b>	Sans
<b>Autres propriétés Physiques et Chimiques</b>	
<b>pH</b>	6.8
<b>Densité apparentes</b>	0.75
<b>Densité réelle</b>	0.85
<b>Taux d'humidité en %</b>	0.75
<b>Le volume poreux total (VPT) (ml/g)</b>	0.16
<b>La porosité de l'adsorbant</b>	11.76

### III.1.5 Les principales caractéristiques de la COC 700 :

Les principales caractéristiques de la COC 700 en poudre utilisé sont présentées dans le tableau III.5.

**Tableau III.5 :** Caractéristiques de la COC 700 en poudre

<b>Nom du produit : COC 700 en poudre</b>	
<b>Aspect</b>	
<b>Apparence</b>	Poudre
<b>Couleur</b>	Noir
<b>Odeur</b>	Sans
<b>Autres propriétés Physiques et Chimiques</b>	
<b>pH</b>	10.7
<b>Densité apparentes</b>	1.2
<b>Densité réelle</b>	1.5
<b>Taux d'humidité en %</b>	0.25
<b>Le volume poreux total (VPT) (ml/g)</b>	0.17
<b>La porosité de l'adsorbant</b>	20

### III.1.6 Les principales caractéristiques de la CAF :

Les principales caractéristiques de la CAF en poudre utilisé sont présentées dans le tableau III.6.

**Tableau III.6 :** Caractéristiques de la CAF en poudre

<b>Nom du produit : CAF en poudre</b>	
<b>Aspect</b>	
<b>Apparence</b>	Poudre
<b>Couleur</b>	Noir
<b>Odeur</b>	Sans
<b>Autres propriétés Physiques et Chimiques</b>	
<b>pH</b>	3
<b>Densité apparentes</b>	0.21
<b>Densité réelle</b>	0.3
<b>Taux d'humidité en %</b>	3.7
<b>Le volume poreux total (VPT) (ml/g)</b>	1.43
<b>La porosité de l'adsorbant</b>	30

### III.1.7 Les principales caractéristiques de la COF :

Les principales caractéristiques de la COF en poudre utilisé sont présentées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Caractéristiques de la COF en poudre

<b>Nom du produit : COF en poudre</b>	
<b>Aspect</b>	
<b>Apparence</b>	Poudre
<b>Couleur</b>	Noir
<b>Odeur</b>	Sans
<b>Autres propriétés Physiques et Chimiques</b>	
<b>pH</b>	8.2
<b>Densité apparentes</b>	1
<b>Densité réelle</b>	1.2
<b>Taux d'humidité en %</b>	0.75
<b>Le volume poreux total (VPT) (ml/g)</b>	0.17
<b>La porosité de l'adsorbant</b>	16.66

### III.2. L'absorbance d'une solution de BM :

Le spectre d'absorption UV-Vis d'une solution de 10 mg BM/l d'eau distillée est présenté sur la figure III.3. Le pic caractéristique 660 nm du MB est observé et il est similaire à ceux rapportés précédemment.

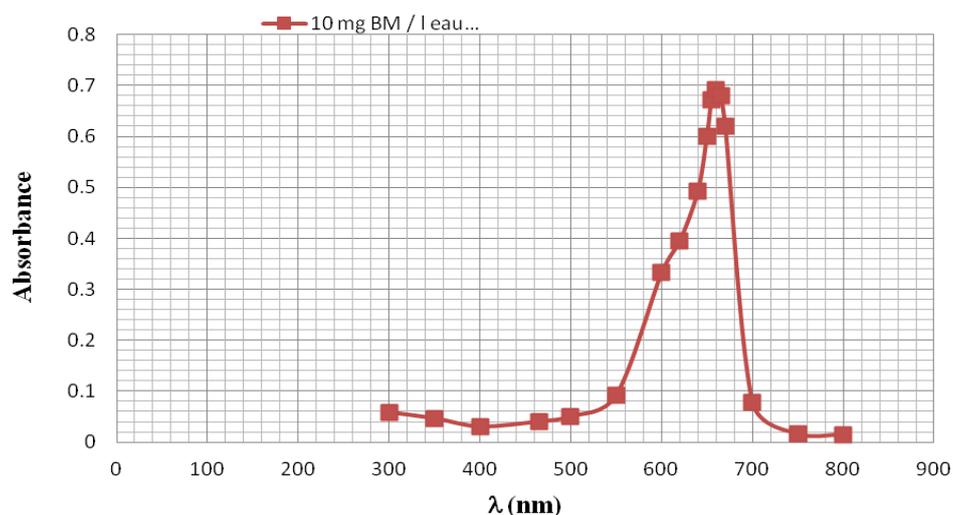


Figure III.1. Spectre d'absorption du BM

### III.3. Courbe d'étalonnage :

La figure III.2 montre que l'absorbance lue par le spectrophotomètre augmente avec l'élévation de la concentration du bleu de méthylène dans l'eau. Cette corrélation reste linéaire jusqu'à une concentration égale à 30mg/l de BM.

$$D_{680} = 0.0687 C_{BM} \quad (III.1)$$

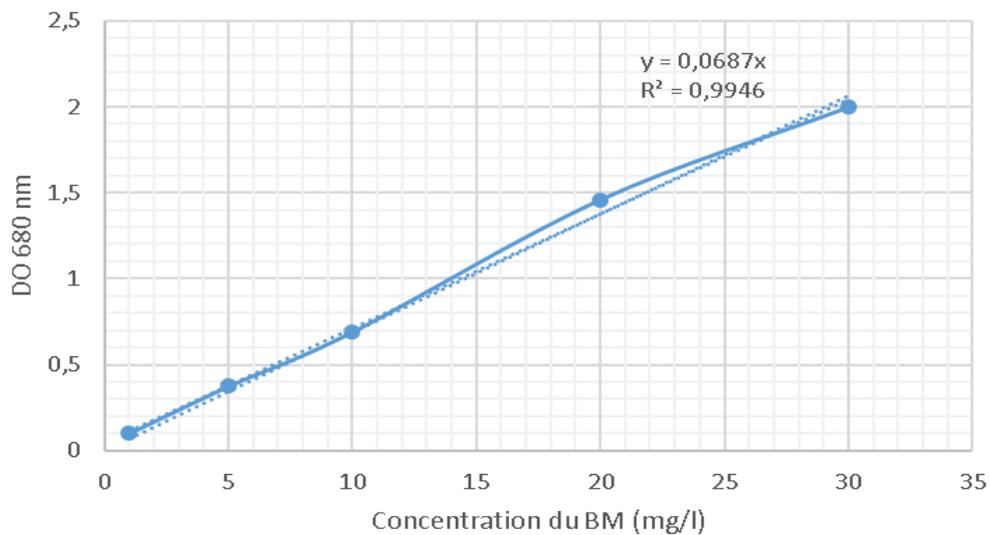


Figure III.2. Courbe d'étalonnage

### III.4. Détermination de zéro charge (pH<sub>z</sub>) des biosorbants étudiés :

Le pH de la charge nulle (pH<sub>pzc</sub>) constitue un facteur important qui détermine la sensibilité de la surface de l'adsorbant au pH, et l'aptitude de la surface à l'adsorption.

La figure III.3 (a) montre que le pH<sub>pzc</sub> est de l'ordre de 7,5 à 8 pour les biosorbants COB, COC, COF et il est de l'ordre de 8, 7,5 et 6 pour CAB, CAC et CAF (Figure III.3.b), respectivement.

A des valeurs de  $pH_i < pH_{pzc}$ , les biosorbants sont chargés positivement. Tandis que pour les valeurs de  $pH_i > pH_{pzc}$ , ils sont chargés négativement.

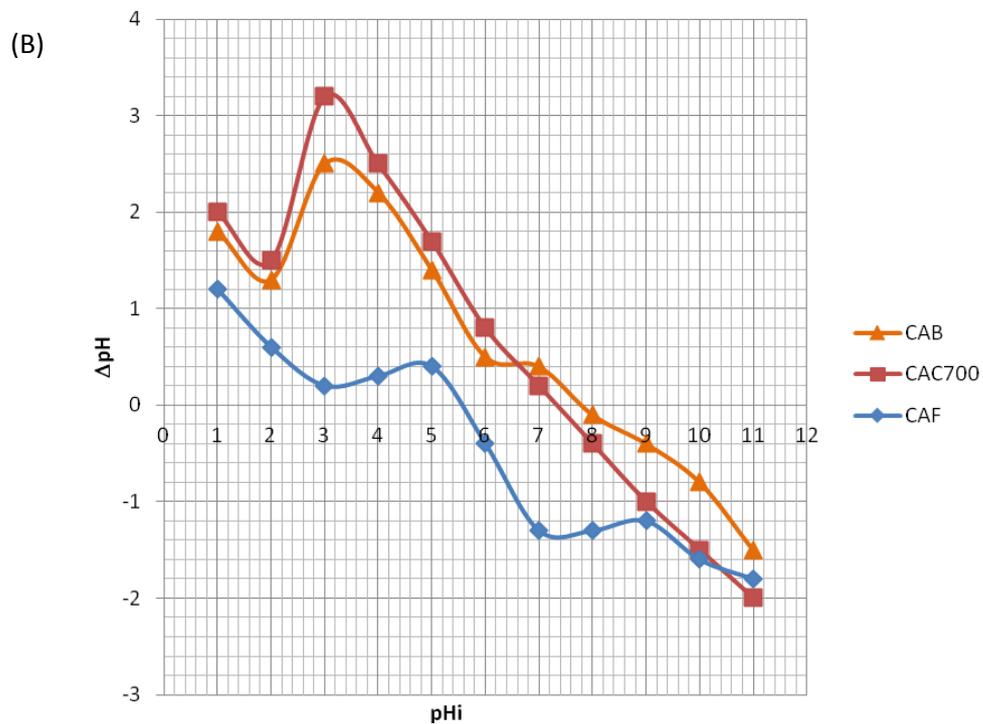
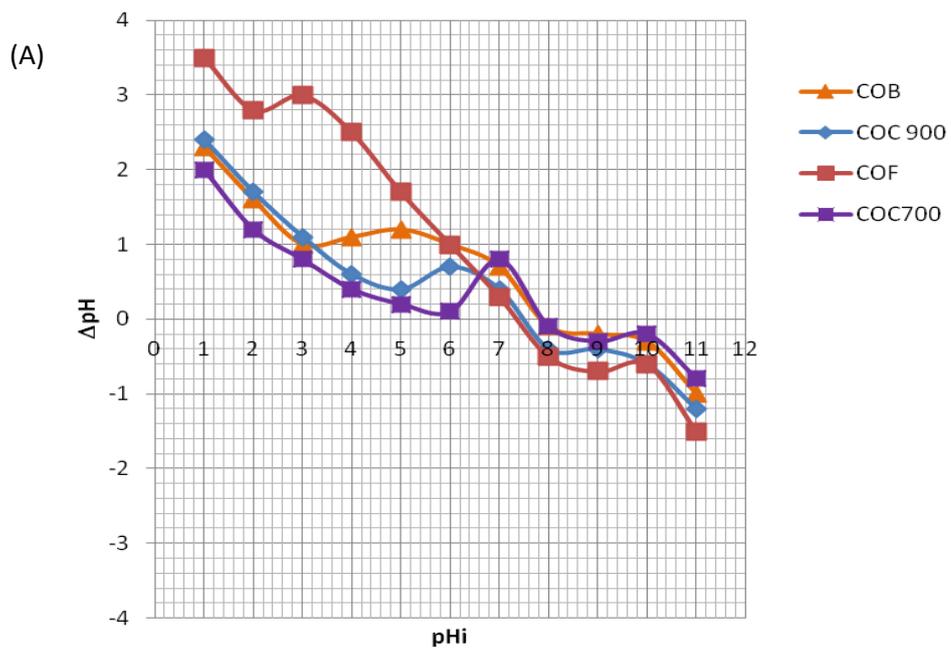


Figure III.3. Point zéro charge (pHz) des biosorbants CO (A) et CA (B) étudiés

### III.5. Elimination du BM en présence des différents biosorbants :

Le % d'élimination du bleu de méthylène (R%) a été calculée selon la formule:

$$R\% = [(C_0 - C)/C_0] \times 100 = [1 - (C/C_0)] \times 100 \quad (III.2)$$

Avec :  $C_0$ (mg/l) = concentration du BM avant traitement (initiale) ; C (mg/l) = concentration du BM après traitement (finale)

#### III.5.1. Effet de la concentration des biosorbants

La figure III.4 montre que l'utilisation des biosorbants brutes et modifiés comme adsorbants dans un réacteur classique ou comme filtrants augmente l'efficacité de l'élimination du BM de 90 à 95% pour CAF et CAB, respectivement et de 70% pour COC.

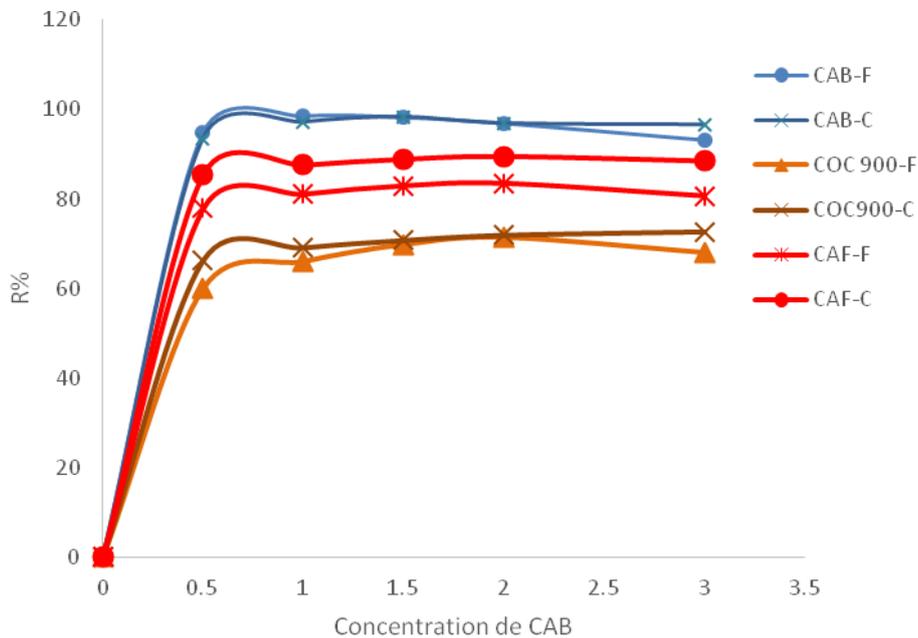


Figure III. 4. Effet de la concentration du biosorbant sur l'efficacité de l'élimination du BM

### III.5.2. Effet du pH

L'efficacité de l'élimination du BM augmente quand le pH de la solution passe de 3 à 10 pour CAF et COC, au delà de ces pH optimaux (pH 10), le taux d'élimination du BM reste constant. En présence de CAB, l'efficacité de l'élimination du BM augmente quand le pH de la solution passe de 3 à 11, (Figure III.5).

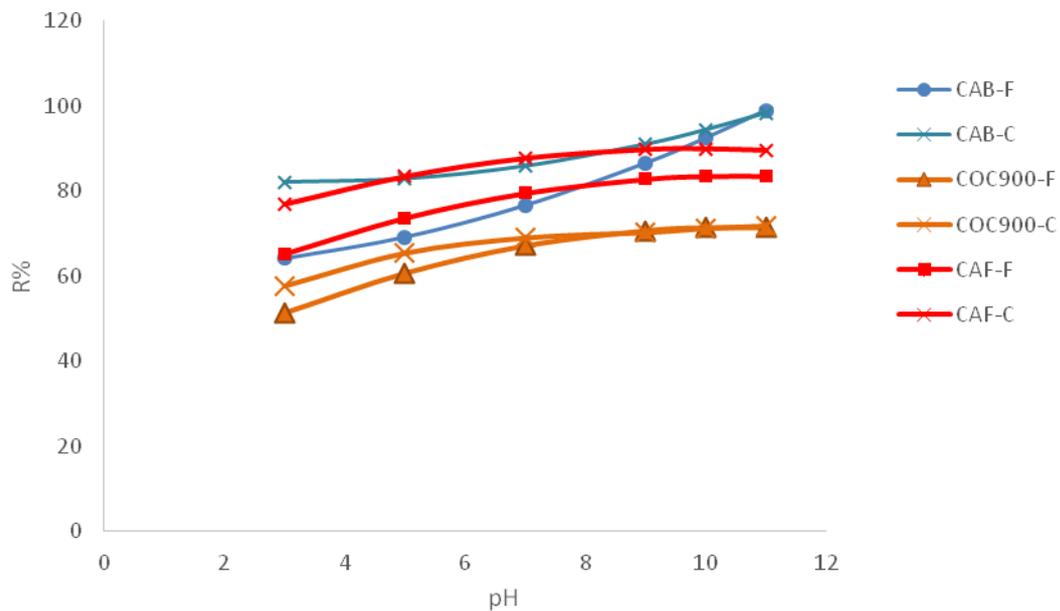


Figure III. 5. Effet pH sur l'efficacité de l'élimination du BM

### III.5.3. Effet de la concentration du BM

L'étude comparative entre l'efficacité de l'élimination du BM en présence des biosorbants en fonction de la concentration du BM est réalisée dans les conditions optimales.

Dans les conditions optimales et avec des concentrations en BM allant de 20 mg/l à 55 mg/l, le taux de l'élimination du BM augmente, mais à des concentrations en BM supérieures à 55mg/l, le taux de l'élimination du BM restent constant et même diminue.

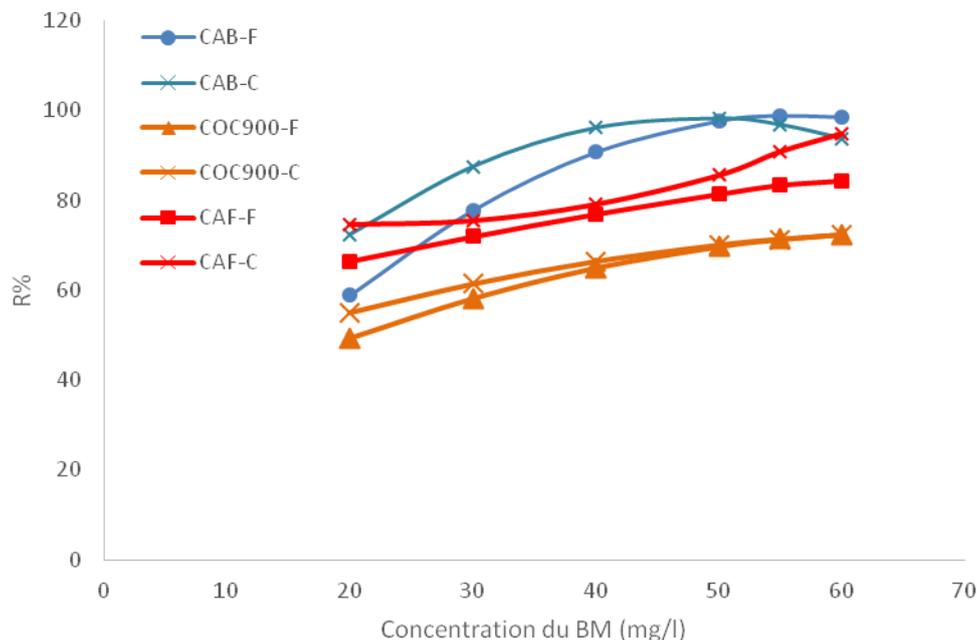


Figure III. 6. Effet pH sur l'efficacité de l'élimination du BM

#### III.5.4. Effet du temps de contact

La cinétique de l'élimination du BM dans les conditions optimales avec les biosorbants étudiées est présentée par la figure 7.

Au bout des 5 premières minutes de contacte entre adsorbant et adsorbat, plus de 75% de BM est éliminé, le temps d'équilibre est obtenue au bout de 20 min de contacte.

Les biosorbants CAF, CAC, CAB, COB, COF présentent une efficacité d'adsorption supérieure à celle observée avec le charbon actif commerciale mais qui reste supérieure à celle observée avec Pin activée et COC 700 et COC 900.

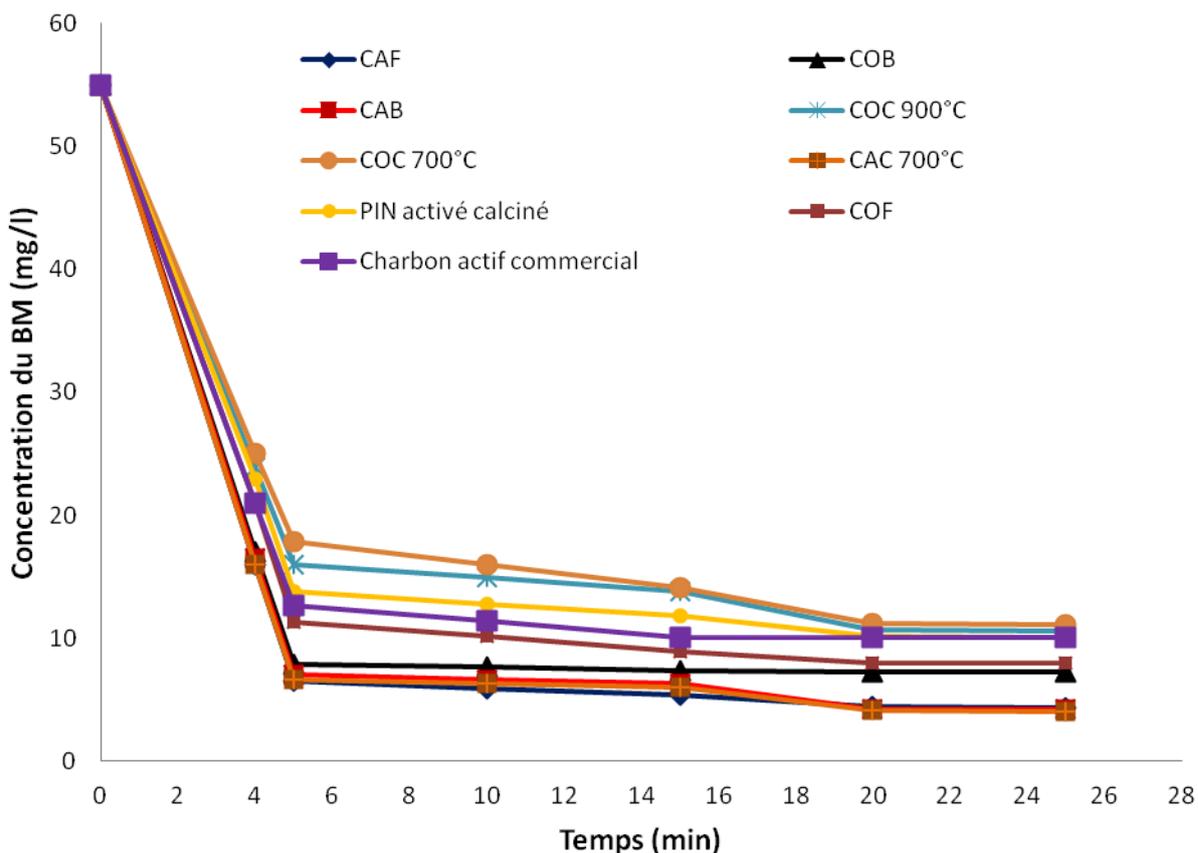


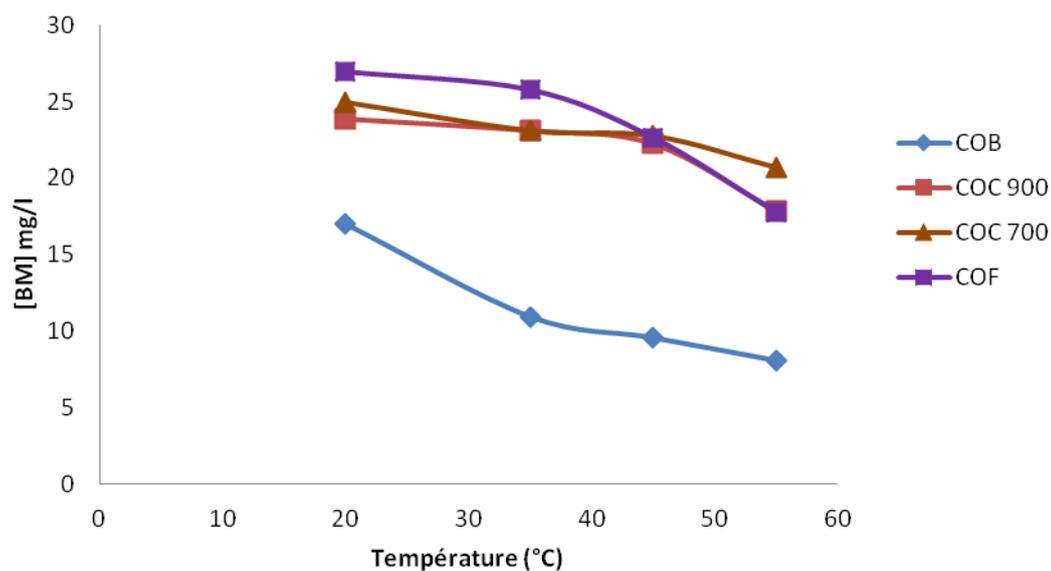
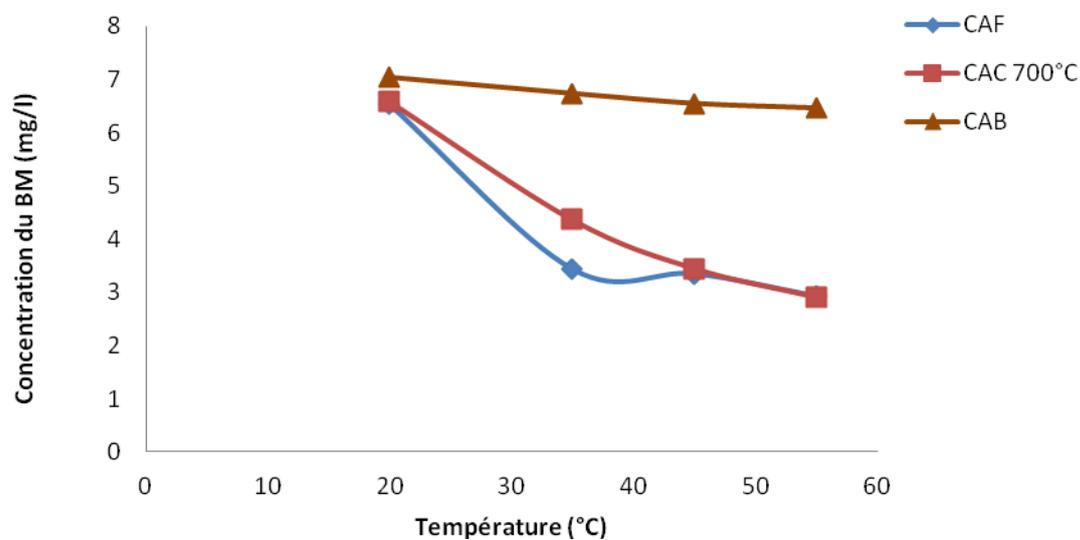
Figure III.7. Cinétique de l'élimination du BM par les différents biosorbants

### III.5.5. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur l'efficacité du traitement des eaux contaminées par le BM, nous avons travaillé dans les conditions optimales citées précédemment et nous avons suivie la variation de la concentration du BM durant les 5 premières minutes du traitement sous différentes températures 20, 35, 45, 55°C.

La figure 8 montre que l'efficacité d'élimination du BM par les biosorbants augmente avec l'élévation de la température de 20 à 55°C, alors que la CAB, l'efficacité d'élimination du BM varie peu et reste pratiquement constante.

L'élimination du BM par les CO et CA brutes et modifiés est une réaction endothermique.



**Figure III.8.** Effet de la température sur l'efficacité de l'élimination du BM par (a) les biosorbants (CAB, CAC, CAF) et par (b) les biosorbants (COB, COB 900, COB 700, COF)

## **Conclusion générale**

L'effet de la dose des biosorbants (CO et CA) brutes et modifiés, du pH, du temps de contact et de la température sur l'efficacité de décoloration des eaux brutes contaminées par un colorant cationique le BM ont été étudiés, se qui a permit de définir les paramètres optimaux de traitement.

Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la concentration initiale du biosorbant à 2g, l'augmentation de la concentration du BM à 55mg/l et un pH de 10 accroît le pourcentage d'élimination du colorant, mais l'ajout de fortes concentrations en colorant aux solutions aqueuses réduit l'efficacité du traitement.

D'après les résultats obtenus, le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents types de biosorbants (CO et CA) brutes et modifiés peut être utilisé efficacement, avec un pourcentage de décoloration dans des conditions optimisées supérieur ou semblable à celui obtenu en présence du charbon actif commerciale.

## Les références bibliographiques

- Abouzaid, (2001), Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Faculté des Sciences, El Jadida, Maroc.
- Alaounia N. (2009), Dégradation photocatalytique de polluants organique « Méthyle orange. Pentachlorophénol et Acide benzoïque » en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Mémoire de magister, Génie des Procédés, université Badji Mokhtar-Annaba
- Alencar WS., Acayanka E., Lima EC., Royer B., De Souza FE. and Lameira J. (2012), Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism, *Chem. Eng. J.*, 209, 577–588.
- Aliouche S. (2007), Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire Magister: Université Mentouri. Constantine.
- Bamouni B. D. F. (2016), Élimination De Bleu De Méthylène En Solution Aqueuse Par Un Matériau Hybride À Base D'oxydes De Manganèse Et De Charbon Actif, mémoire de master en ingénierie de l'eau et de l'environnement. Université Ouaga I Prof. Joseph KI-Zerbo, Burkina Faso.
- Barghi S.H., Tsotsis T.T., Sahimi M. (2014), Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes, *international journal of hydrogen energy* Vol.39, pp 1390-1397.
- Barka N. (2008), L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse : Université Ibn Zohr. Agadir.
- Benaissa A (2012). Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, mémoire master en Chimie, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen – Algérie.
- Benamraoui, F. (2009), Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Magister Génie chimie, université de Sétif.
- Ben-Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir Ghedira L., Mosrati R. (2011) « Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Journal of Water Science*, Vol. 24,209-238.
- Calabro, V, G Pantano, M Kang, R Molinari, and E Drioli. (1990). Experimental Study on Integrated Membrane Processes in the Treatment of Solutions Simulating Textile Effluents. Energy and Exergy Analysis. *Desalination* 78 (2): 257–77.
- Catherine A. (2009). "Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif." PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Chen H, Liu J, Cheng X. (2012) Adsorption for the removal of malachite green by using eggshell membrane in environment water samples. *Adv. Mater. Res.*;573-754:63-67.
- Chenini H. (2012) Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange » en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse: Université Mentouri. Constantine.
- Christie R.M (2001), Chemistry, The Royal Society of Chemistry.
- De Reguardati S. et Barthe W. (2012), Les colorants organiques utilisés en teinturerie, Muséum National d'Histoire Naturelle.
- Degrémont SA (2005), Mémento technique de l'eau - Tomes 1 et 2, 10<sup>ème</sup> édition, Degremont® de SUEZ.

- Dias, Joana M, Maria C.M Alvim-Ferraz, Almeida M. F, Rivera-Utrilla J., and Sánchez-Polo M.. (2007). Waste Materials for Activated Carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *J Environ Manage.*
- Dirgayanti D. S., Koesnarpadi S., Hindryawati N. (2021), Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Activated Carbon and its application to adsorb methylene blue, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 623 012070,
- Forgacs E., Cserhati T., Oros G.,(2004).*Removal of synthetic dyes from wastewaters*,Review. *Environ. Int.* 30, P 953–971.
- Galindo C., Jaques P., Kalt A., J. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *Photochem. Photobiol. A :Chem.* 141 (2001) 47-56
- Ghali S. (2008), Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal les noyaux d'olivaies utilisation dans le traitement des eaux. Mémoire: Université du 20 aout 1955. Skikda.
- Gupta, V.K., and Suhas. (2009), Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review.” *Journal of Environmental Management* 90 (8) : 2313–42. Doi : 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- HADJ S. N. (2012), Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe Université Grenoble, l'université Mentouri de Constantine.
- Hammami S. (2010), Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée application à la dépollution des rejets industriels. Thèse: Université Paris-Est et Tunis El Manar. Tunis.
- Higarashi M.M., Jardim W.F., (2002), Remediation of pesticide contaminated soil using TiO<sub>2</sub> mediated by solar light, *Catal. Today* 76201-207.
- Husaini, S.N., Zaidi, J.H., Matiullah, and Akram, M. (2011) “Evaluation of toxic metals in the industrial effluents and their segregation through peanut husk fence for pollution abatement”. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 289, 203–211.
- Iqbal M., (2008), Textile dyes Applied Chemistry, Ministry of Science &Technology.
- Ishikawa S, SuyamaK, AriharaK (2012) Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane. *Bioresour. Technol.* ;81 :201-206.
- Kennedy K. K., Maseka K. J., Mbulo M. (2018), Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals, *Open Journal of Applied Sciences*, 08(08):355-369.
- Khalfaoui A. (2012), 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: université Mentouri. Constantine.
- Lemlikchi W. (2012), Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse : Université Mouloud Mammeri. Tizi ouzou.
- Macounova K, Krysova H, Ludvik J (2003) Kinetic of photocatlytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO<sub>2</sub> particles. *J Photochem Photobiol A* 156:273–282.
- Madani M (2014), Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire Master, Université Mohamed Khaider, Biskra.
- Massie B.J., Sanders T.H. and Dean L.L. (2014)” Removal of heavy metal contamination from peanut skin extracts by waste biomass adsorption”. *Food process engineering*, Vol. 38, Issue 6, pp. 555-561.

- Merzoug NN. (2014), Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants Organiques. : Université Mohamed Cherif Massaadia. Souk-Ahras.
- Mittal A., Mittal J., Malviya A. and Gupta V.K. (2009), Adsorptive removal of hazardous anionic dye Congo red from wastewater using waste materials and recovery by desorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 340, 16–26.
- Naidja L. (2010), Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire Magister, Université Mentouri, Constantine.
- Namasivayam C. and Kanchana N. (1992), Waste banana pith as adsorbent for color removal from wastewaters, *Chemosphere*, 25, 1691–1706.
- Namasivayam C., Muniasamy N., Gayatri K., Rani M. and Ranganathan K. (1996), Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel, *Bioresour. Technol.*, 57, 37–43.
- Ollis D.F. and Al-Ekabi Eds H., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993, 421-434.
- Qayyum. (2006). "Potential Applications of the Oxidoreductive Enzymes in the Decolorization and Detoxification of Textile and Other Synthetic Dyes from Polluted Water: A Review." *Critical Reviews in Biotechnology* 26 (4) : 201–21.
- Raghavacharya, C. (1997) Colour Removal from Industrial Effluents: A Comparative Review of Available Technologies." *Chemical Engineering World* 32 (7) : 53–54..
- Rai H.S., Bhattacharyya M.S., Singh J., Bansal T.K., Vats P., Banerjee U.C., (2005). Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry, Review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35, P 219–238.
- Raveendran, K., Ganesh, A. and Khillar, K.C. (1995) Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel* 74, 1812–1822.
- Reffas A. (2010), Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse: Université Mentouri. Constantine
- Robinson T., Chandran B. and Nigam P. (2002), Removal of dyes from a synthetic textile dyes effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Res.*, 36, 2824–2830.
- Saha PD., Chakraborty S. and Chowdhury S. (2012), Batch and continuous (fixed bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) leaf powder, *Colloid Surf. B.*, 92, 262–270.
- Saidi FZ. (2013), Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire Magister : Université Abou Bakr Belkaid. Tlemcen.
- Sauer T., Cesconeto G., José H.J., Moreira R.F.P.M., Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 149 (2002) 147-154.
- Seyewetz A., Sisley P. (1896), *Chimie de matières colorantes artificielles*, Paris G. Masson. Éditeur libraire de l'académie de médecine 120, Boulevard Saint-Germain.
- Suhas V.K., (2009), Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review, *Journal of Environmental Management* 90 (8): 2313–42.
- Tayeb Bahia, Mokdad Siham (2020) Élimination des colorants des eaux usées par des procédés biophysicochimiques, Mémoire de Master en Biochimie appliquée, université de Boumerdès.
- Taylor et Jacobs (1996). Reverse Osmosis and Nanofiltration." *Water Treatment Membrane Processes*, 9–1.
- Van Der Zee, Frank P, Iemke AE Bisschops, Valérie G Blanchard, Renske HM Bouwman, Gatze Lettinga, and Jim a Field. (2003), The Contribution of Biotic and Abiotic Processes during Azo Dye Reduction in Anaerobic Sludge. *Water Research* 37 (13): 3098–3109.

- Vandevivere-Philippe C, Roberto Bianchi, and Willy Verstraete. (1998). Review: Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-processing Industry: Review of Emerging Technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72 (4): 289–302.
- Xueyan, G., Shuzhen, Z. and Xiao-Guan, S. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *J. Hazard. Mater.* 151, 134–142.
- Yuan, Rusheng, Rongbo Guan, Wenzhong Shen, and Jingtang Zheng. (2005). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by a Combination of TiO<sub>2</sub> and Activated Carbon Fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* 282 (1): 87–91.

# Annexes

## Annexe 1 : les matériels utilisés



**Figure 1.** Etuve de la marque Binder pour séchage



**Figure 2.** Pompe à vide pour filtration



**Figure 3.** Spectrophotomètre pour déterminer la DO



**Figure 4.** Centrifugeuse de la marque Hermle



**Figure 5.** pH-mètre



**Figure 6.** Balance



**Figure 7.** Agitateur



**Figure 8.** Four de la marque Smart utilisé pour calciner les biomatériaux bruts