

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

BELARIBI Kaouther
DJEDDI Lynda

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES
Spécialité : Génie Chimique

**Étude de la faisabilité d'élimination du colorant
« bleu de méthylène » en solution aqueuse par
certains matériaux d'origine naturelle**

Soutenu le : 30 / 09 / 2018

Devant le jury composé de :

M. LOUNICI Hakim	Pr	UAMO, Bouira	Président
Mme AMOURA Damia	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme EL HANAFI Nawel	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR Aïda	MCB	UAMO, Bouira	Encadreur

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné l'aptitude et la volonté afin de mener à terme ce travail.

Nos sincères remerciements et gratitude vont à M^{me} ZAABAR qui nous a encadré et orienté, nous la remercions pour sa patience, et surtout pour sa confiance, ses remarques, ses conseils, sa grande disponibilité sa bienveillance et son aide précieuse durant la réalisation de ce modeste travail.

Nous tenons à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques.

Nous adressons nos remerciements aux responsables du département de Génie des Procédés.

Nous voudrions également remercier toutes les techniciennes du laboratoire de nous avoir accordé leur confiance et leur accueil au sein de laboratoire.

Un grand merci à tous Nos enseignants qui nous ont initié aux valeurs authentiques, en signe d'un profond respect et d'un profond amour.

Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*À mes très chers parents, pour leurs soutiens, leurs encouragements,
leurs sacrifices, eux qui m'ont guidé durant toutes mes années d'études
et ma vie vers le chemin de la réussite,*

A mes chers frères : Billale et Samir,

A ma chère petite sœur : Djehayna,

A mes très chères amies, et en particulier : Siham et Souhila,

*À tous ceux que je connais qui m'ont souhaité la réussite et à toute la
promotion 2018 de Génie chimique, à qui je souhaite une bonne
réussite.*

Kaouther



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*À mes très chers parents, pour leurs soutiens, leurs encouragements,
leurs sacrifices, eux qui m'ont guidé durant toutes mes années d'études
vers le chemin de la réussite,*

A mon cher mari : Khaled,

A mes chers frères : Nacer et Fateh,

A mes chères sœurs : Saïda et Zakia,

*A toutes mes chères amies, en témoignage de Leurs sincères amitiés qui
nous ont liées,*

*A tous ceux que je connais qui m'ont souhaité la réussite et à toute la
promotion 2018 de Génie chimique, à qui je souhaite une bonne
réussite.*

Lynda



Table des matières

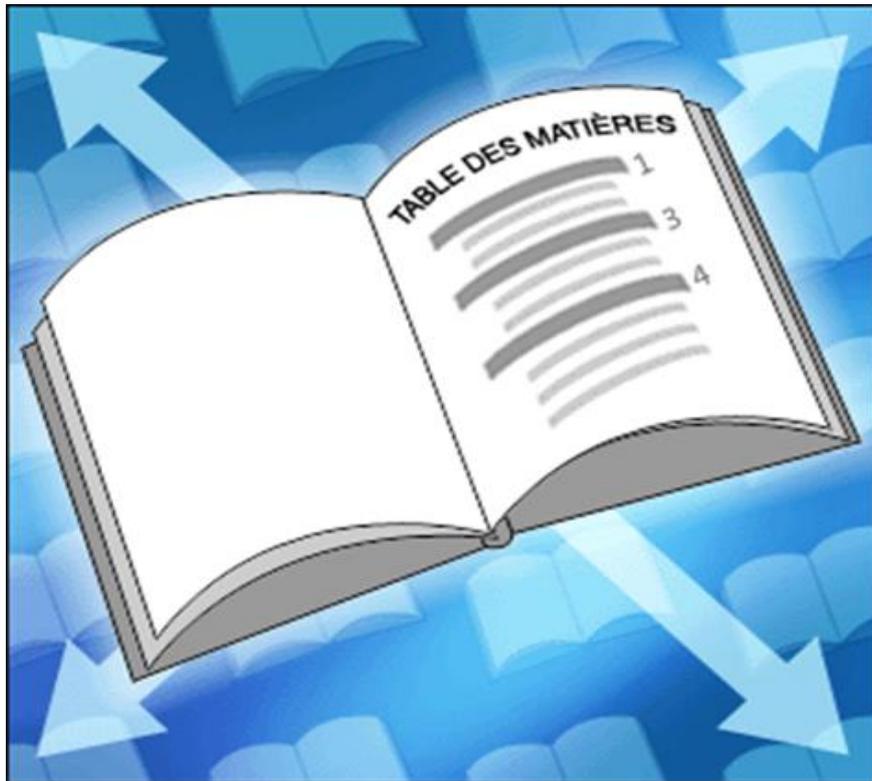


Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des équations

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I-1. Généralités sur les colorants	3
I-1-1. Introduction	3
I-1-2. Définition.....	3
I-1-3. Origine des colorants	4
I-1-4. Classification des colorants	4
I-1-4-1. Classification chimique	5
❖ Les colorants azoïques.....	5
❖ Les colorants nitrés et nitrosés	5
❖ Colorants indigoïdes.....	5
❖ Les colorant xanthènes	6
❖ Les colorants anthraquinoniques	6
❖ Les phthalocyanines	7
❖ Les colorants triphénylméthanes	7
I-1-4-2. Classification tinctoriale	8
I-1-4-2-1. Les colorants solubles dans l'eau	8
❖ Les colorants acides ou anioniques	8
❖ Les colorants basiques ou cationiques.....	9
❖ Les colorants directs	10
❖ Les colorants réactifs.....	10
❖ Les colorants métallifères.....	11
I-1-4-2-2. Les colorants insolubles dans l'eau	11
❖ Les colorants développés ou azoïques insolubles	11
❖ Les colorants de cuve	12
❖ Les colorants à mordant	12
❖ Les colorants dispersés	13
I-1-5. Application des colorants	13
I-1-6. Toxicité et impact environnemental	13
I-1-6-1. Sur la santé humaine.....	14
I-1-6-2. Sur les milieux aquatiques par les rejets industriels	14
I-1-6-3. Sur l'environnement	14
I-1-7. Normes et réglementation.....	15

I-2. Procédés de traitement des colorants	16
I-2-1. Méthodes physiques	16
I-2-1-1. Filtration membranaire	16
I-2-1-2. Coagulation/floculation	16
I-2-2. Méthodes chimiques	17
I-2-3. Méthodes biologiques.....	17
I-2-3-1. Aérobie	17
I-2-3-2. Anaérobie	17
I-3. L'adsorption.....	18
I-3-1. Historique	18
I-3-2. Définition.....	18
I-3-2-1. Adsorption physique (ou physisorption)	18
I-3-2-2. Adsorption chimique (chimisorption)	19
I-3-3. Mécanisme d'adsorption	20
I-3-4. Isothermes d'adsorption	21
I-3-4-1. Courbes de type S	21
I-3-4-2. Courbes de type L.....	21
I-3-4-3. Courbes de type H	22
I-3-4-4. Courbes de type C	22
I-3-5. Facteurs influençant l'adsorption	22
I-3-5-1. Influence du pH	22
I-3-5-2. Influence de la température	23
I-3-5-3. Influence de la nature de l'adsorbant.....	23
I-3-5-4. Influence de la nature de l'adsorbant.....	23
I-3-6. Critères du choix d'un adsorbant.....	23
I-3-7. Domaines d'application de l'adsorption.....	24
I-4. Aspect comparatif entre les procédés physicochimiques étudiés	24
I-5. Conclusion	25

Chapitre II : Matériel et méthodes

II-1. Généralités sur les plantes étudiées	27
II-1-1. L'ortie.....	27
II-1-2. La sauge.....	28
II-1-3. Le Romarin.....	28
II-2. Méthodologie de préparation des solutions.....	29
II-2-1. Les extraits des plantes.....	29
II-2-2. Présentation de colorant	30

II-3. Méthodes d'analyses	31
II-3-1. Spectroscopie UV-visible.....	31
II-3-1-1. Définition	31
II-3-1-2. Avantages de la méthode.....	32
II-3-1-3. Courbe d'étalonnage	33
II-3-2. Les paramètres expérimentaux.....	34
II-3-2-1. La masse	34
II-3-2-2. Rapport volume BM / extrait	34
II-3-2-3. La concentration.....	34
II-3-2-4. Le pH.....	35
II-3-2-5. La température	35
II-4. Conclusion.....	36

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1. Effet de la poudre	37
III-2. Effet de volume des extraits.....	39
III-3. Effet de la concentration initiale	41
III-4. Effet du pH.....	42
III-5. Effet de la température.....	44
III-6. Etude cinétiques de la réaction.....	47
III-7. Isothermes d'adsorption.....	50
III-7-1. Isotherme de Langmuir	51
III-7-2. Isotherme de Freundlich	53
III-8. Conclusion	56
Conclusion générale	57
Références Bibliographiques.....	59

Liste des figures et tableaux



Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Structure moléculaire d'un colorant azoïque	5
Figure I-2 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé	5
Figure I-3 : Structure de l'indigo	6
Figure I-4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène	6
Figure I-5 : Structure chimique d'un colorant anthraquinonique	7
Figure I-6 : Structure de phtalocyanine (exemple : phtalocyanine de cuivre)	7
Figure I-7 : Le modèle des colorants triphénylméthanés	8
Figure I-8 : Formule développée du rouge Congo	9
Figure I-9 : Exemples de colorants basiques	9
Figure I-10 : Exemple de colorants directs	10
Figure I-11 : Structure du Noir Réactif 5	10
Figure I-12 : Structure du gris Irgalane BL	11
Figure I-13 : Structure de colorant azoïque insoluble	11
Figure I-14 : Schéma de la formation du colorant de cuve soluble	12
Figure I-15 : Comportement du colorant direct en présence des fibres	12
Figure I-16 : Formule générale du colorant dispersé de type azoïques. X et Y sont des groupements alkyles ou alcools et Z est un groupement alkyle, amine, nitro, etc	13
Figure I-17 : Schéma de l'adsorption physique	19
Figure I-18 : Schéma de l'adsorption chimique	19
Figure I-19 : Mécanisme d'adsorption	21
Figure I-20 : Les principes types d'isothermes d'adsorption	22

Chapitre II

Figure II-1 : L'ortie dioïque	27
Figure II-2 : La sauge	28
Figure II-3 : Le romarin	29
Figure II-4 : Les différentes plantes utilisées après broyage	29
Figure II-5 : Montage d'extraction à reflux	30
Figure II-6 : Structure de bleu de méthylène	30
Figure II-7 : Préparation de la solution du bleu de méthylène	31
Figure II-8 : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible	31
Figure II-9 : Photo de l'appareil UV-Visible utilisé dans cette étude	32
Figure II-10 : Les différentes solutions de la courbe d'étalonnage	33
Figure II-11 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	33
Figure II-12 : Expérience de l'adsorption de BM en présence de 1 g de la poudre d'ortie	34
Figure II-13 : Les solutions après 60 min d'extraction	34

Liste des figures

Figure II-14 : Les différentes solutions	35
Figure II-15 : Le pH-mètre utilisé	35
Figure II-16 : Photo du bain-marie avec agitateur mécanique	36

Chapitre III

Figure III-1 : Effet de la masse des poudres des différentes plantes sur l'adsorption de BM après un temps de contact de 60 min., $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 10\text{ ppm}$ et $V_{\text{BM}} = 25\text{ mL}$	38
Figure III-2 : Rendement d'élimination de BM en fonction de la masse. $C_0 = 10\text{ ppm}$, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{BM}} = 25\text{ mL}$, temps de contacte = 60 min	39
Figure III-3 : Effet de volumes de l'extrait sur BM . $C_0=10\text{ppm}$; $T=20^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{BM}}=25\text{ mL}$, temps de contacte=60 min.....	40
Figure III-4 : Taux de réduction de BM en fonction des volumes des extraits. $C_0 = 10\text{ ppm}$, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{BM}} = 25\text{ mL}$, temps de contacte = 60 min, $V_{\text{ortie}} = 3,5\text{ mL}$, $V_{\text{sauge}} = 6\text{ mL}$, $V_{\text{romarin}} = 10\text{ mL}$	41
Figure III-5 : Effet de la concentration initiale sur la rétention de BM. $T=20^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{BM}}=25\text{ mL}$, temps de contacte=60 min, $V_{\text{ortie}} = 3,5\text{ mL}$, $V_{\text{sauge}} = 6\text{ mL}$, $V_{\text{romarin}} = 10\text{ mL}$	41
Figure III-6 : Rendement de récupération de BM en fonction de sa concentration initiale pour un temps de 60 min. $V_{\text{BM}} = 25\text{ mL}$, $V_{\text{ortie}} = 3,5\text{ mL}$, $V_{\text{sauge}} = 6\text{ mL}$, $V_{\text{romarin}} = 10\text{ mL}$ et $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	42
Figure III-7 : Effet du pH sur l'élimination de BM. $V_{\text{BM}}=25\text{mL}$, $C_0=10\text{ppm}$, $V_{\text{Ortie}} =3.5\text{ mL}$, $V_{\text{Romarin}}=10\text{ mL}$, $V_{\text{Sauge}}=6\text{ mL}$, Temps de contact=60 min et $T=20^{\circ}\text{C}$	43
Figure III-8 : Taux d'élimination de BM en fonction du pH de la solution	44
Figure III-9 : Evolution de la concentration de BM en solution en présence de (a) 3,5 mL d'ortie, (b) 6 mL de la sauge et (c) 10 mL de romarin en fonction de la température. $C_0 = 10\text{ ppm}$, $V_{\text{BM}} = 25\text{ mL}$	45
Figure III-10 : Rendement de récupération du BM en fonction de la température en présence de (a) 3,5 mL d'ortie, (b) 6 mL de la sauge et (c) 10 mL de romarin. Résultats déduits de la figure III-9.....	47
$\log \frac{C_0}{C}$	
Figure III-11 : Variation de $\log \frac{C_0}{C}$ de la température en présence de (a) 3,5 mL d'ortie, (b) 6 mL de la sauge et (c) 10 mL de romarin	49
Figure III-12 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir	52
Figure III-13 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour les trois plantes	53
Figure III-14 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	54
Figure III-15 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour les trois extraits.	54

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Les principaux groupements chromophores et auxochromes	4
Tableau I-2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	16
Tableau I-3 : Caractéristiques des deux types d'adsorption	20
Tableau I-4 : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des Colorants	24
Tableau III-1 : Rendement de récupération de BM en fonction de la masse des poudres de plantes pendant un temps de contact de 60 minutes	39
Tableau III-2(a) : Valeurs de la constante cinétique (k) de l'extrait d'ortie.....	49
Tableau III-2(b) : Valeurs de la constante cinétique (k) de l'extrait de la sauge	50
Tableau III-2(c) : Valeurs de la constante cinétique (k) de l'extrait de romarin	50
Tableau III-3 : Les paramètres obtenus par le modèle de Langmuir.....	53
Tableau III-4 : Les paramètres de modèle de Freundlich	55

Liste des équations et abréviations



Liste des équations

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{II.1})$$

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Rendement} = \frac{C_0 - C}{C} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Log} \frac{C_0}{C} = kt \quad (\text{III.2})$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{III.3})$$

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{III.5})$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{V_e} \quad (\text{III.6})$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.7})$$

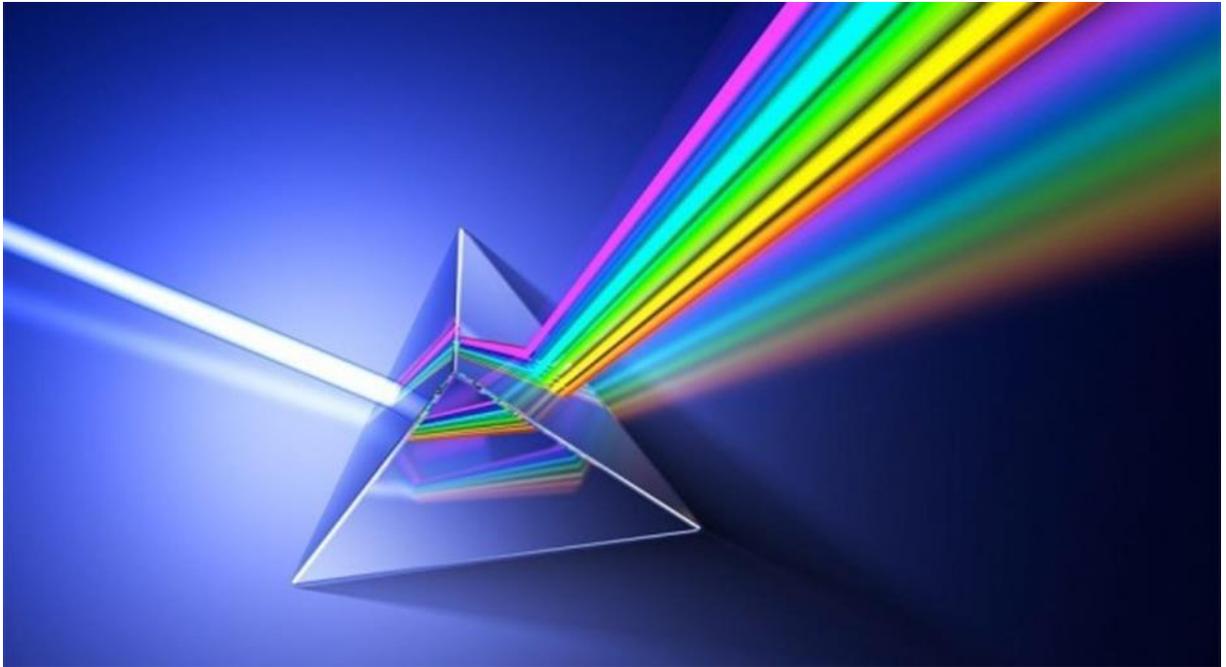
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.8})$$

$$\Delta G = -RT \ln (K_F \times 1000) \quad (\text{III.9})$$

Liste des abréviations

DBO : Demande Biologique en Oxygène
DCO : Demande Chimique en Oxygène
U.S.A: United States of America
S : Sigmoidale
L : Langmuir
H : Haute affinité
C : Partition Constante
BM : Bleu de Méthylène
UV : Ultra-Violet
A : Densité optique (ou Absorbance)
 I_0 : Faisceau de la lumière monochromatique incident
I : Faisceau de la lumière sortant
L : Epaisseur de la cuve d'analyse
C : Concentration de la substance absorbante en ppm
 ε : Constante de proportionnalité
T : Transmission en (%)
ppm : Partie par million.
 C_0 : Concentration initial
 λ : Longueur d'onde en (nm)
 η : Rendement en %
m : Masse en (g)
T : Température en ($^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$)
 V_{BM} : Volume de solution de Blue de Méthylène en (mL)
V : Volume en mL
k : Constante de vitesse en (min^{-1})
 E_a : Energie d'activation
R : Constante des gaz parfaits en ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
A : Constante
 C_e : Concentration à l'équilibre en ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
 q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
 q_m : Quantité maximale adsorbée à saturation de la monocouche
 K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température
 K_F : Constante de Freundlich
n : Constante énergétique de distribution numérique des sites
 ΔG° : Energie libre de Gibbs
 R^2 : Coefficient de corrélation
PM : Poids moléculaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE



INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est abondamment utilisée dans l'environnement industriel pour des applications nombreuses et diverses. Lors de son utilisation dans des différentes étapes des procédés ou du nettoyage de ces installations industrielles, l'eau se charge des contaminants. Ces composés sont d'origines chimiques très diverses, sont plus ou moins polluants et/ou toxiques et sont ensuite déversés, directement ou indirectement, dans les milieux aquatiques naturels. Du fait du recours fréquent aux réserves d'eaux souterraines ou des eaux superficielles selon les caractéristiques régionales, ces polluants sont de plus en plus consommés par les animaux ou les végétaux et s'accumulent dans la chaîne alimentaire exposant les consommateurs en bout de chaîne, dont les humains, à des substances toxiques. Comme un exemple de ces polluants, les rejets de l'industrie textile qui constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement [1].

Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé dans la teinture du coton, du bois, de la soie, du papier, etc. C'est l'un des colorants synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant ou des colorants similaires s'avère d'un grand intérêt [2].

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'adsorption, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés [3]. Les recherches sont axées sur l'utilisation des matériaux de faible coût, disponibles localement, biodégradables et fabriqués à partir des sources naturelles [4].

Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux d'élimination qui soient à la fois efficaces, économiquement rentables et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. Notre choix a été porté sur des produits naturels qui se trouvent en abondance ; c'est les différentes plantes (l'ortie, le romarin et la sauge). Ces plantes présentent

de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elles entrent dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

Après la cueillette et la mise en condition des plantes (séchage, broyage, tamisage, etc.), les extraits des plantes : ortie, sauge et romarin sont obtenus par la méthode à reflux dans l'eau en mettant les poudres sèches dans de l'eau distillée et chauffées jusqu'à l'ébullition pendant une heure. Nous avons choisi la méthode à reflux dans l'eau pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

L'objectif de notre travail est d'étudier la capacité d'élimination d'un polluant fréquemment présent dans les effluents industriels et domestiques qui est le bleu de méthylène (noté BM) par les différentes plantes. L'approche utilisée est l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires (masse des poudres de plantes, volume des extraits, concentration initiale de BM, pH et température), en mode batch.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre fait le point bibliographique sur les colorants et leurs classifications ainsi que sur les différentes techniques de traitements de ces derniers rencontrées dans la littérature.
- ✚ Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes et les matériels utilisés. La description des techniques de mesure et d'analyse utilisées pour l'étude de la réaction d'élimination de BM par les plantes font aussi l'objet de ce chapitre.
- ✚ Les résultats expérimentaux de la cinétique d'élimination de BM par les poudres et les extraits de plantes ainsi que leurs interprétations sont présentés dans le troisième chapitre. Deux modèles simples et disponibles dans la littérature : modèles de Langmuir et de Freundlich, ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'équilibre d'adsorption ainsi obtenues.
- ✚ Ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives de l'étude.

CHAPITRE I Rappels bibliographiques



CHAPITRE I

Rappels bibliographiques

Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique des différentes notions abordées tout au long de cette étude.

Nous exposerons dans ce chapitre des généralités sur les colorants synthétiques suivi des différents procédés de traitement des colorants. Enfin pour terminer, un état de l'art des recherches sur l'application de différents moyens d'élimination de ces colorants effectuée à ce jour sera présenté en vue d'établir une approche ordonnée du sujet traité.

I-1. Généralités sur les colorants

I-1-1. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture, la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés afin de diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer les effluents pollués.

I-1-2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Ce sont des composés organiques qui absorbent fortement la lumière dans la région du visible (400 à 800 nm) [5].

Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes [6]. Le tableau (I-1) donne les principaux groupements chromophores et auxochromes. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée selon le chimiste Witt en 1978. Les auxochromes sont des groupes d'atomes ionisables capables de changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore [7].

Tableau I-1 : Les principaux groupements chromophores et auxochromes.

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

I-1-3. Origine des colorants

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela « mauve », c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [8]. Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé [9]. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur textile en Algérie, d'après le rapport publié en 2002 par CAR/PP, s'élève à 40,12 tonnes/an ; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 16356 tonnes/an. Quant à la consommation de l'eau, il semble que ce secteur consomme environ 4,8 millions de tonnes/an. Ce qui génère des rejets volumineux et chargés [10].

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre [11].

I-1-4. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I-1-4-1. Classification chimique

La classification des colorants se fait par la nature de groupement chimique qui se trouve dans les molécules [12] :

❖ Les 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. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elles représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [13]. 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 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents. Or, ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [14].

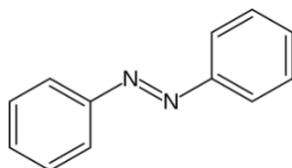


Figure I-1 : Structure moléculaire d'un colorant azoïque.

❖ 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [15].

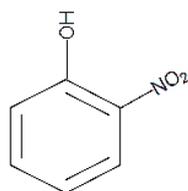


Figure I-2 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

❖ Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques, en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux [16].

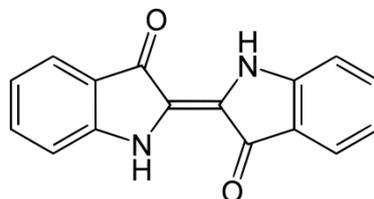


Figure I-3 : Structure de l'indigo.

❖ Les colorant 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, leurs propriétés 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 [17].

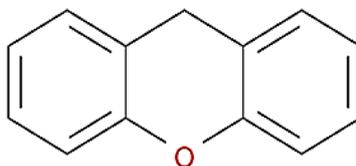


Figure I-4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

❖ 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 triacétate de cellulose [18].

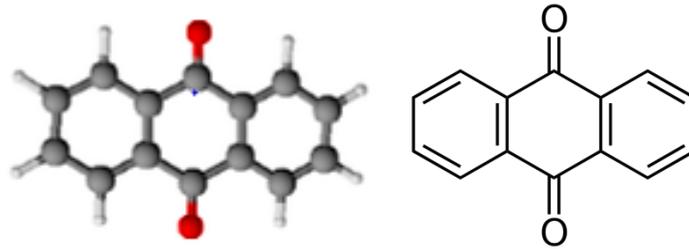


Figure I-5 : Structure chimique d'un colorant anthraquinonique.

❖ Les phthalocyanines

Les phthalocyanines 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.) [19].

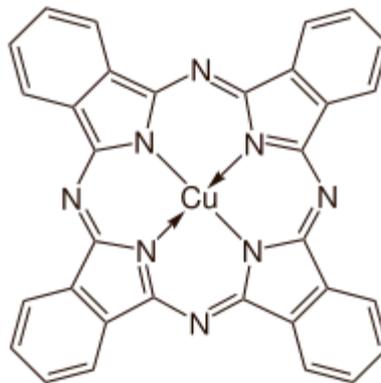


Figure I-6 : Structure de phthalocyanine (exemple : phthalocyanine de cuivre).

❖ Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois noyaux benzéniques liés à un carbone central. Ils donnent des couleurs très intenses qui proviennent d'un système conjugué très large. 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 [17].

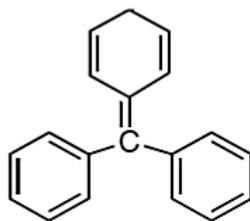


Figure I-7 : Le modèle des colorants triphénylméthanés.

I-1-4-2. 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 sa fixation. Selon la liaison colorant/substrat qui est de type : ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente, on distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [8]. Elle comprend trois éléments :

1. Le nom générique de la classe d'application ;
2. La couleur ;
3. Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au colore Index.

Le disperse Blue 106, est un colorant de couleur bleu, de la classe d'application disperse, inséré en 106^{ème} position parmi les colorants bleus dispersés. En générale, les colorants tinctoriaux peuvent être classés en deux catégories :

I-1-4-2-1. Les colorants solubles dans l'eau

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

❖ Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates (NaSO_3^-) ou carboxylates (NaCOO^-). Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon et 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. La fonction acide

joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sien du solvant. Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Comme élément représentatif de cette famille, nous pouvons citer le rouge Congo [20].

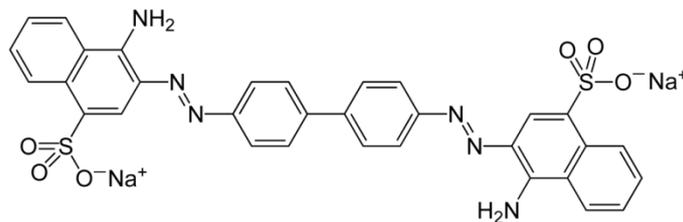


Figure I-8 : Formule développée du rouge Congo.

❖ 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. Du fait de la solidité insuffisante des teintures, l'emploi des colorants basiques était en forte régression, mais une fixation satisfaisante a été obtenue sur les fibres acryliques. Ceci a conduit à créer d'autres colorants appartenant à ce même groupe, contenant tous une fonction azotée, mais présentant des structures différentes. La solidité des coloris a été ainsi améliorée [21].

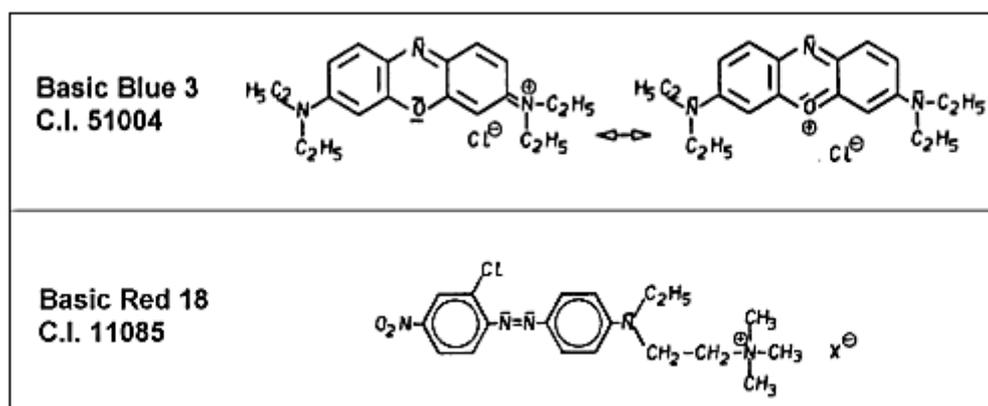


Figure I-9 : Exemples de colorants basiques.

❖ Les 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 [9]. Ces colorants se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose. Les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogénées [17].

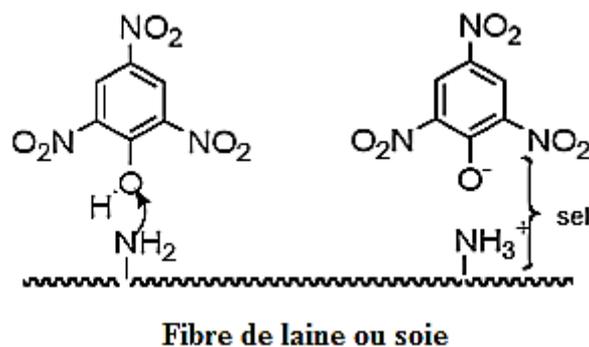


Figure I-10 : Exemple de colorants directs.

❖ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phthalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [22].

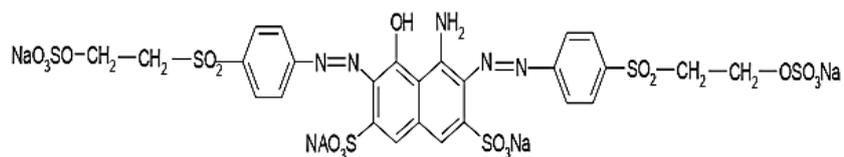


Figure I-11 : Structure du Noir Réactif 5.

❖ Les colorants métallifères

Dans ce cas, l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve donc simplifiée puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant [12]. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et à l'eau. Comme exemple, on peut citer le gris Irgalane BL dont la structure est la suivante [23] :

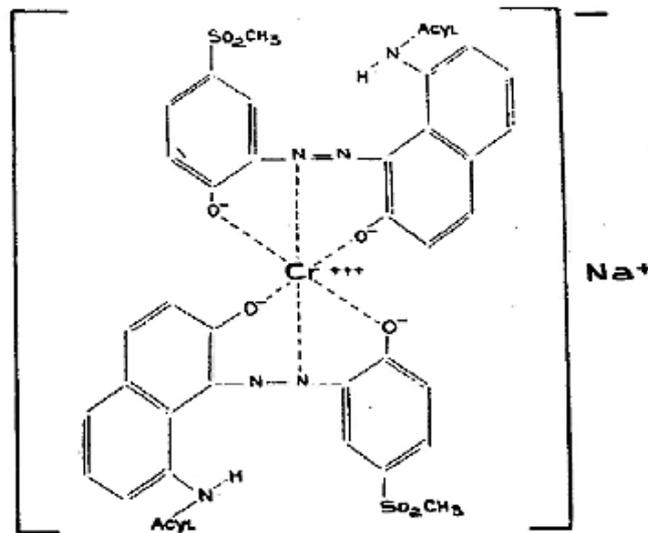


Figure I-12 : Structure du gris Irgalane BL.

I-1-4-2-2. Les colorants insolubles dans l'eau

❖ Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол. Les précurseurs de la molécule qui sont suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de diazotation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [24].

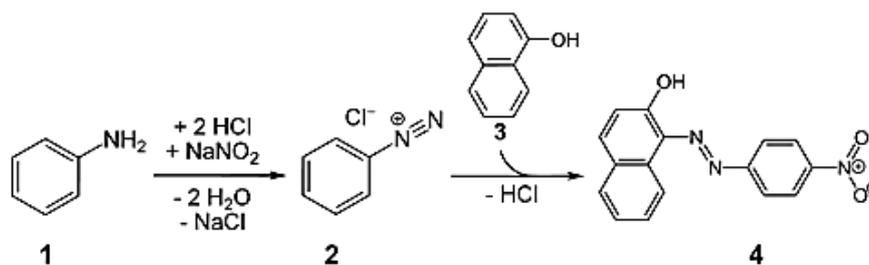


Figure I-13 : Structure de colorant azoïque insoluble.

❖ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, ils s'utilisent le plus souvent pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques. On peut également les appliquer à la teinture des mélanges de polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques. Le dithionite de sodium (hydrosulfite) est toujours le plus utilisé, bien qu'il ait certaines limites. Il est consommé non seulement pour la réduction du colorant, mais une partie est également oxydée par l'air. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance font notamment un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. 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 [25].

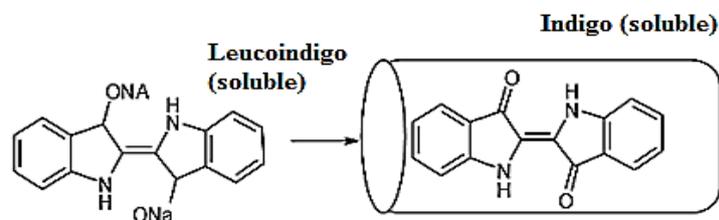


Figure I-14 : Schéma de la formation du colorant de cuve soluble.

❖ Les colorants à mordant

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. D'un point de vue chimique, on peut les considérer comme des colorants acides contenant des groupes fonctionnels capables de former des complexes métallifères. Ils ne contiennent pas d'ion métallique dans leur molécule [26].

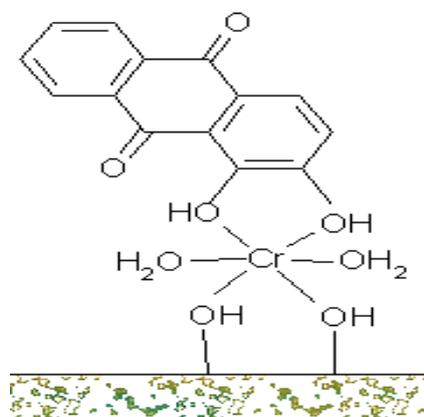


Figure I-15 : Comportement du colorant direct en présence des fibres.

❖ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine dispersion 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 [12]. Ils se caractérisent par l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible. D'un point de vue chimique, plus de 50 % des colorants dispersés sont des composés azoïques simples, environ 25 % sont des anthraquinoniques, le reste consiste en des colorants méthine, nitro et naphthoquinone. Ils s'utilisent principalement pour le polyester, mais également pour les fibres cellulosiques (acétate et triacétate), les fibres de polyamide et d'acrylique [27].

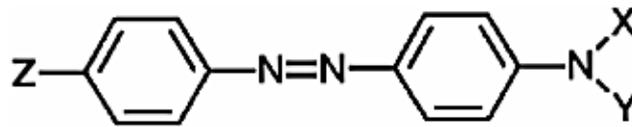


Figure I-16 : Formule générale du colorant dispersé de type azoïque. X et Y sont des groupements alkyles ou alcools et Z est un groupement alkyle, amine, nitro, etc.

I-1-5. Application des colorants [28]

Les grands domaines d'application des colorants sont :

- L'industrie textile ;
- L'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- L'industrie du bâtiment (peintures (pigments)) ;
- L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie des cosmétiques ;
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans l'imprimerie (encre et papier).

I-1-6. Toxicité et impact environnemental

I-1-6-1. Sur la santé humaine

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux. Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites [23]. 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. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie, 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. 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 [29].

I-1-6-2. Sur les milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible, ils peuvent engendré des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, etc.) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes, etc.), Les données bibliographiques ont mentionné que:

- Les algues peuvent être inhibés (à 35 %) ou stimulés (à 65 %) par les rejets d'effluents dans les industries textiles.
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales, respectivement, de 1 mg.L⁻¹ et 20 mg.L⁻¹.
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg.L⁻¹ et 2 mg.L⁻¹, respectivement [29].

I-1-6-3. Sur l'environnement

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première, à

l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation, les impuretés des fibres naturelles et matières associées. La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [29].

I-1-7. Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau (I-2) précise les limites réglementaires de ces rejets. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur. Ainsi, il existe des réglementations sur les colorants azoïques (Directive 200/61), le pentachlorophénol (Directive 199/51), le nickel (Directive 1994/27), le cadmium (Directive 1991/338), le mercure (Directive 89/677), les phtalates (Décision 99/815). Le règlement 552/2009 du 22 juin 2009 est venu intégrer l'ensemble de ces textes (repris initialement dans la Directive Européenne 76/769/CEE) à l'annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH). Cette annexe reprend donc l'ensemble des réglementations en termes de toxicité, parmi lesquelles on retrouve celles applicables au secteur textile-habillement. Ces textes font désormais partie intégrante du Dispositif « REACH » au titre des restrictions. Toutefois, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants allergènes et cancérigènes, exemple : le formaldéhyde, etc. [29].

Tableau I-2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.

Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance Aux Valeurs Limites Anciennes Installations
Température	°C	30	35
pH	_	6,5 - 8,5	6 - 9
DBO ₅	mg.L ⁻¹	150	200
DCO	_	250	300
Matière décantable	_	0,4	0,5
Matière non dissoute	_	30	40
Oxydabilité	_	100	120
Permanganate	_	20	25

I-2. Procédés de traitement des colorants

I-2-1. Méthodes physiques

I-2-1-1. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation–floculation [30].

I-2-1-2. Coagulation–floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [30].

I-2-2. Procédés chimiques

Ces procédés s'appliquent aux colorants en faible concentration et qui résistent aux traitements de biodégradation. L'oxydation et la réduction sont les méthodes chimiques les plus connues. Les réactifs les plus utilisés pour le traitement d'oxydation sont : H_2O_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 , NaCl et MnO_4 , et pour la réduction, le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. L'oxydation chimique conduit à la destruction ou la décomposition de la molécule du colorant. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants et les colorants dispersés. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [31].

I-2-3. Méthodes biologiques

I-2-3-1. Aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques, il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [17].

I-2-3-2. Anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature. Venceslau et al. [17] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui

permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

I-3. L'adsorption

I-3-1. Historique

Les phénomènes d'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de sucre de canne et pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. C'est au début du 20^{ème} siècle que les techniques d'adsorption se sont développées, grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [32].

I-3-2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il résulte de forces d'interaction agissant entre les molécules d'adsorbant et les molécules d'adsorbat. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus au moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation, etc.). La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [33].

I-3-2-1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attractions de Van Der Waals. Ces forces sont dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ; ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [34].

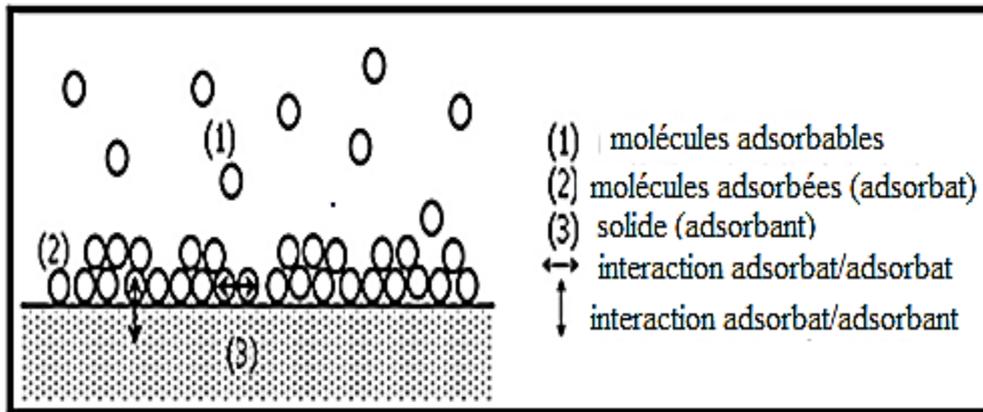


Figure I-17 : Schéma de l'adsorption physique.

I-3-2-2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaison de types ionique, qui s'établissent entre le cation (ou anion) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide, et on tend à le considérer comme appartenant au solide. Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergies supérieures à 50 KJ.mol^{-1}) [35].

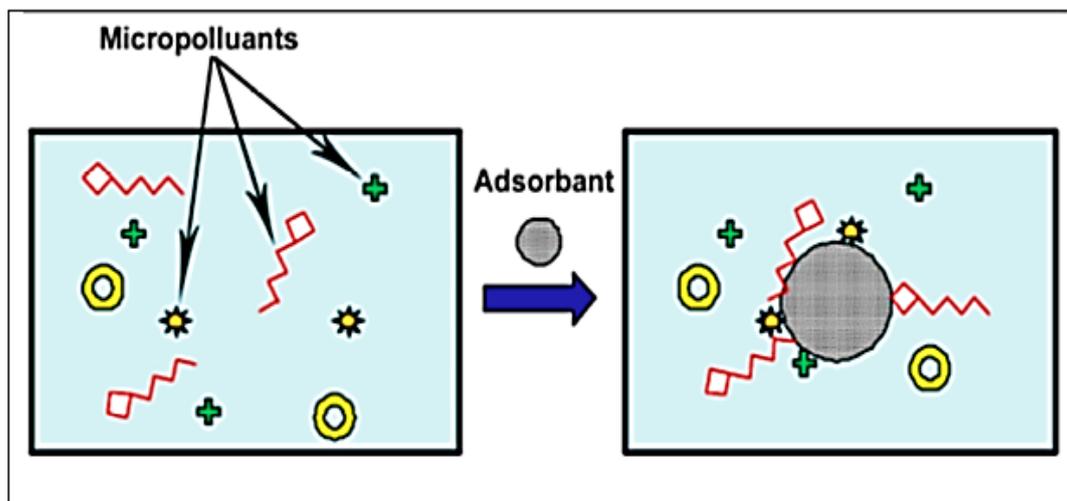


Figure I-18 : Schéma de l'adsorption chimique.

Le tableau (I-3) récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I-3 : Caractéristiques des deux types d'adsorption [36].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Chaleur d'adsorption basse ($\leq 6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$)	Chaleur d'adsorption élevée ($>10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$)
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Type de liaison	Physique	Chimique
Désorption	Facile	Difficile
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par un accroissement de la température
Couche formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible

I-3-3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant, a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. Ce processus s'opère en plusieurs étapes [37] :

- **1^{ère} étape** : Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Cette étape est très rapide.
- **2^{ème} étape** : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorption (étape rapide).
- **3^{ème} étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies : sous l'influence du gradient de concentration (étape lente) ou sous l'état adsorbé (par diffusion à la surface) ou par diffusion dans les pores (à l'état libre).
- **4^{ème} étape** : Adsorption dans un micropore (étape très rapide).

Après un temps de contact suffisant, on arrive à un équilibre qui dépend de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température [38].

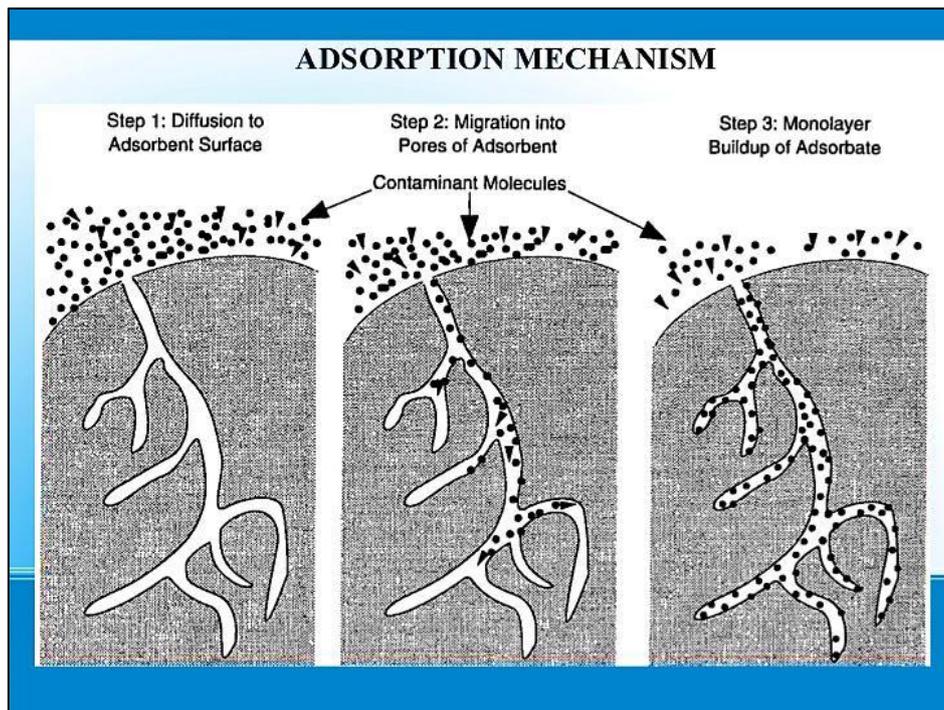


Figure I-19 : Mécanisme d'adsorption.

I-3-4. Isothermes d'adsorption

La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature du polluant, du solvant et du solide. Elle peut renseigner sur les mécanismes d'adsorption des polluants à la surface des solides. Selon Giles et al. [39], on distingue quatre principaux types d'isothermes suivant l'allure de la courbe.

I-3-4-1. Courbes de type S

Le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées. La forme S, dite « sigmoïdale ».

I-3-4-2. Courbes de type L

Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Plus le nombre de sites occupés par les molécules de soluté augmente, plus l'adsorption de nouvelles molécules est difficile. Les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide. La forme L, dite de « Langmuir ».

I-3-4-3. Courbes de type H

Il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant. La forme H, dite de « haute affinité ».

I-3-4-4. Courbes de type C

C'est un partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide. La forme C, dite de « partition constante ».

Les isothermes d'adsorption peuvent être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes. Ces représentations mathématiques permettent l'estimation de l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés et de la composition de l'adsorbant [40]. Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs [41].

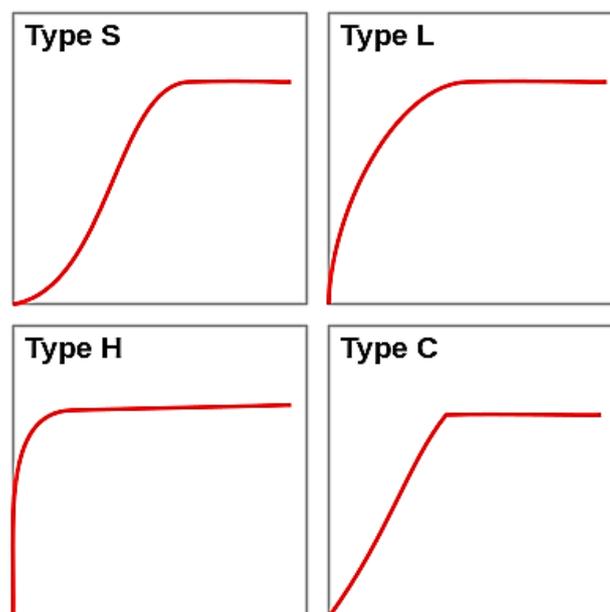


Figure I-20 : Les principes types d'isothermes d'adsorption.

I-3-5. Facteurs influençant l'adsorption

I-3-5-1. Influence du pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [42].

I-3-5-2. Influence de la température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [42].

I-3-5-3. Influence de la nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

- ❖ Adsorbant apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphité, du talc, etc.)
- ❖ Adsorbant polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixé parmi ces adsorbants polaires, on cite le gel de silice et les argiles diverses [42].

I-3-5-4. Influence de la nature de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Ainsi, les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone. L'introduction dans les composés du groupe hydroxyde, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [42].

I-3-6. Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités :

- ❖ La surface spécifique ;
- ❖ La distribution de tailles des grains ;
- ❖ Le facteur de forme ou de rugosité ;
- ❖ La distribution des tailles de pores.

Ces quatre grandeurs ne sont pas indépendantes à priori. La surface spécifique par exemple est déductible des trois autres grandeurs. En pratique, la détermination de ces grandeurs est relative et dépend de la méthode de mesure et par conséquent, les relations sont assez approximatives. Chacune de ces grandeurs donnent une information de nature différente du point de vue pratique. La surface spécifique est une mesure de capacité de l'adsorption de l'adsorbant. La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tels

que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance à l'attention. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [43].

I-3-7. Domaines d'application de l'adsorption

Parmi les nombreuses applications de l'adsorption, on cite :

- ❖ Le raffinage des produits pétroliers ;
- ❖ Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- ❖ La catalyse ;
- ❖ La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- ❖ La décoloration des liquides ;
- ❖ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné [44].

I-4. Aspect comparatif entre les procédés physico-chimiques étudiés

Le tableau (I-4) suivant présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants [29].

Tableau I-4 : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des Colorants.

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , polyélectrolyte	-Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation des boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -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	-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 -Sélectif -Formation de boue
Oxydation chimique	Ozone	-Traitement de gros volumes -Diminution nette de la Chloration	- Investissement et coût de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus -Cout élevé -Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous-produits de chloration (cancérigènes)
	Réactifs de Fenton	-Décoloration rapide et efficace -Opération simple	
	Chloration	-oxydant puissant	
Procédés biologiques	Aérobic	-Approprié pour les colorants Insolubles	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques importants -Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération
	Anaérobic	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	

I-5. Conclusion

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception

d'une chaîne de traitement physicochimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur. Les traitements physicochimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation, etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Malgré leur rapidité, ces méthodes se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur ces rejets.

C'est pourquoi le travail rapporté dans ce mémoire porte sur l'utilisation des extraits bruts de diverses plantes (ortie, romarin et sauge) obtenus par la méthode à reflux dans l'eau, dans le but d'éliminer le bleu de méthylène qui entraîne des effets néfaste et nuisible à long terme sur les écosystèmes.

CHAPITRE II Matériel et méthodes



CHAPITRE II

Matériel et méthodes

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques utilisées concernent la mise en condition des différentes plantes utilisées ainsi que les essais d'éliminations de bleu de méthylène par les différentes plantes. Enfin, il sera détaillé les différentes méthodes d'analyse utilisées.

II-1. Généralités sur les plantes étudiées

II-1-1. L'ortie

L'ortie est une plante riche en vitamines et minéraux, pourvue de nombreuses vertus médicinales. Elle est également employée dans d'autres domaines comme l'agriculture, l'art culinaire, etc. L'ortie est dioïque, c'est-à-dire qu'il y a des pieds mâles et des pieds femelles. Les fleurs, apparaissant de juin à septembre, sont disposées à l'aisselle des feuilles, en grappes ramifiées, dans toute la partie supérieure de la plante.

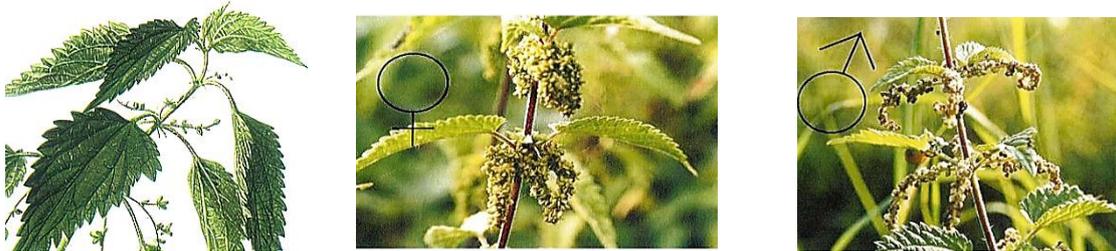


Figure II-1 : L'ortie dioïque.

L'ortie est un remède traditionnel utilisé contre l'anémie et le manque d'énergie : c'est un excellent fortifiant général grâce à sa haute teneur en fer, en vitamine C et en autres minéraux. Son effet reminéralisant est en fait un remède efficace pour l'arthrose ou les rhumatismes. La tisane d'ortie est utilisée comme diurétique léger, mais elle n'est pas suffisamment puissante pour être associée à un traitement de l'hypertension ou les problèmes cardiaques. Elle a été utilisée aussi pour les éruptions cutanées allergiques et l'asthme, ou encore pour les problèmes gastriques et biliaires [41]. L'utilisation textile de l'ortie fait surtout référence à la ramie ou « ortie de chine » dont l'utilisation dans ce domaine est très répandue et remonte à loin puisque les égyptiens s'en servaient pour embaumer leurs morts. La grande ortie continue à être utilisée de nos jours pour l'usage de textile [42]. En plus d'avoir été utilisée dans l'alimentation, il a été rapporté quelques usages particuliers

concernant les aliments et le nettoyage au quotidien tel que la conservation de viande, volailles, et poisson, etc. [43].

II-1-2. La sauge

La sauge ou *salvia officinalis* est une plante annuelle et biennale d'origine méditerranéenne de la famille des labiées. Elle est l'une des plantes les plus utilisées, vu ses propriétés importantes ; elle est considérée comme un stimulant pour les gens anémiques, aussi pour les personnes stressées et déprimées, et conseillée pour les étudiants en période d'examen. Pour usage externe, elle est appliquée en gargarisme contre les inflammations de la bouche, les abcès et aussi pour le nettoyage et la cicatrisation des plaies. Les infusions de la sauge sont appliquées pour le traitement de plusieurs maladies de la circulation sanguine et les troubles digestifs ainsi que les problèmes du système nerveux. Cette herbe aromatique est employée dans la cuisine, pour son goût puissant, légèrement amer et camphré [44].



Figure II-2 : La sauge.

II-1-3. Le Romarin

Le Romarin est une plante que l'on retrouve seulement dans les régions où s'étend la rosée venant de la mer, au petit jour. Dans d'autres régions, on le surnomme « la Rose de mer » en latin « *Rosa Marina* » qui a donné son nom au genre [45]. Il est retrouvé à l'état sauvage ou peut être cultivé. C'est la plante la plus populaire dans le bassin méditerranéen. Ayant des qualités et propriétés stimulantes, antiseptiques et insecticides. Il sert à la fabrication des parfums. Il fut utilisé en médecine contre les débilités de tout genre. Il calme les nerfs surtout au moment de la ménopause. Il est en même temps diurétique. L'huile essentielle de romarin soulage les troubles rhumatismaux et de la circulation Sanguine [46]. Certaines préparations à base de romarin entrent dans la composition d'huile et de pommades comme liniment analgésique contre les rhumatismes et comme additif de bain pour une stimulation sanguine locale et leur effet vasodilatateur [47].



Figure II-3 : Le romarin.

II-2. Méthodologie de préparation des solutions

II-2-1. Les extraits des plantes

Les trois plantes utilisées dans cette étude ont été lavées jusqu'à l'élimination de toutes matières solubles, la poussière et les impuretés, ensuite séchées dans l'étuve à 45 °C pendant 48 heures afin d'éliminer toute trace d'eau. Après séchage, celles-ci sont finement broyées afin d'obtenir des poudres homogènes.



Figure II-4 : Les différentes plantes utilisées après broyage.

Les extraits des plantes sont obtenus par la méthode à reflux dans l'eau, en mélangeant 20 g de la poudre sèche avec 200 mL d'eau distillée puis chauffé pendant une heure (figure (II-5)). Par la suite, le reflux est filtré pour éliminer toutes suspensions.

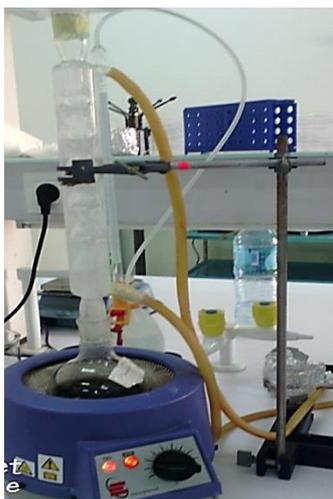


Figure II-5 : Montage d'extraction à reflux.

II-2-2. Présentation de colorant

Le Bleu de méthylène (noté BM) ou chlorure de Tétraméthylthionine (figure (II-6)), de formule générale : $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ et de poids moléculaire $PM = 319,86 \text{ g.mol}^{-1}$ a été pris comme polluant model pour notre étude. C'est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

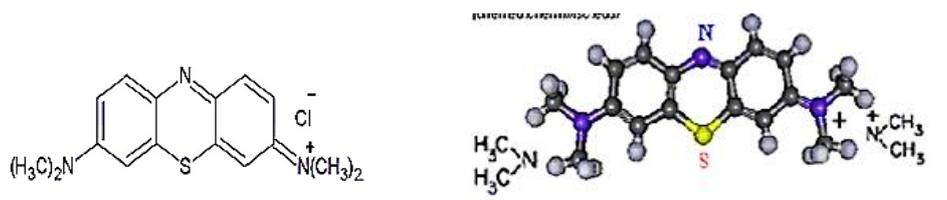


Figure II-6 : Structure de bleu de méthylène.

La solution mère du BM de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standards pour l'établissement de la courbe d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du BM au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV-visible.

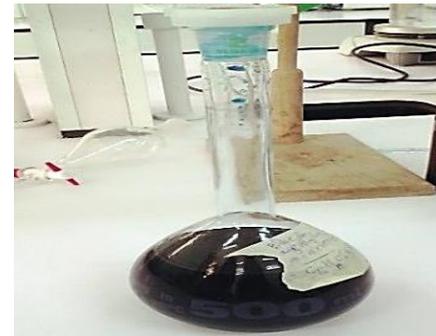
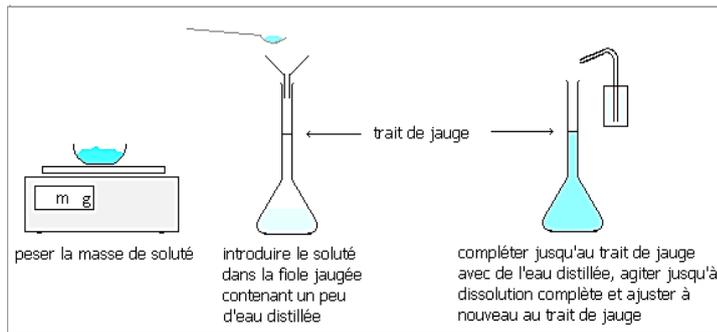


Figure II-7 : Préparation de la solution du bleu de méthylène.

II-3. Méthodes d'analyses

II-3-1. Spectroscopie UV-visible

II-3-1-1. Définition

La spectrophotométrie d'absorption dans le domaine visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organiques. Les matériaux absorbent la lumière différemment selon la longueur d'onde de la lumière. Ce phénomène est souvent responsable de la couleur des matériaux quand les absorptions concernent des longueurs d'onde du domaine visible [48, 49].

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Comme expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).

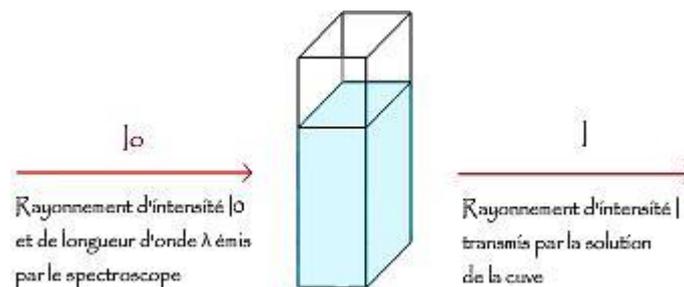


Figure II-8 : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

La loi d'absorption est valable pour les spectres d'absorption dans les domaines Ultraviolet et visible dans les mêmes que dans le domaine Infrarouge. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{II.1})$$

avec :

A : Densité optique (ou absorbance),

I_0 : Faisceau de la lumière monochromatique incident,

I : Faisceau de la lumière sortant,

L : Epaisseur de la cuve d'analyse,

C : Concentration de la substance absorbante,

ε : Constante de proportionnalité. A cause d'interactions chimiques entre les molécules à forte concentration, la loi de Beer-Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations. D'où la nécessité de faire une courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations) pour le dosage d'un composé. Lorsqu'on sait que la loi de Beer-Lambert est valable dans une zone de concentration connue, on peut utiliser un seul standard pour faire l'analyse [48].

La transmission T est définie comme étant le rapport de deux intensités lumineuses

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Afin d'obtenir un spectre UV-visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 200-400 nm (domaine des ultraviolets) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible).

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu UV-1280 (figure (II-9)).



Figure II-9 : Photo de l'appareil UV-Visible utilisé dans cette étude.

II-3-1-2. Avantages de la méthode

- 1- C'est une méthode sélective et universelle,
- 2- Elle utilise de faibles concentrations de l'ordre de quelques ppm,

3- L'analyse est rapide dotée d'une bonne précision.

II-3-1-3. Courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère du colorant textile (Bleu de méthylène) de concentration 319,86 ppm (10^{-3} mol.L⁻¹), nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 0,5 à 9,5 ppm comme il est indiqué dans la figure (II-10). Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.



Figure II-10 : Les différentes solutions de la courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage est issue de la représentation graphique de la variation des différentes densités optiques mesurées à une longueur d'onde de 663,8 nm en fonction de la concentration (C) des solutions en colorant obéissant à la loi de Beer-Lambert. La figure (II-11) représente la courbe en question :

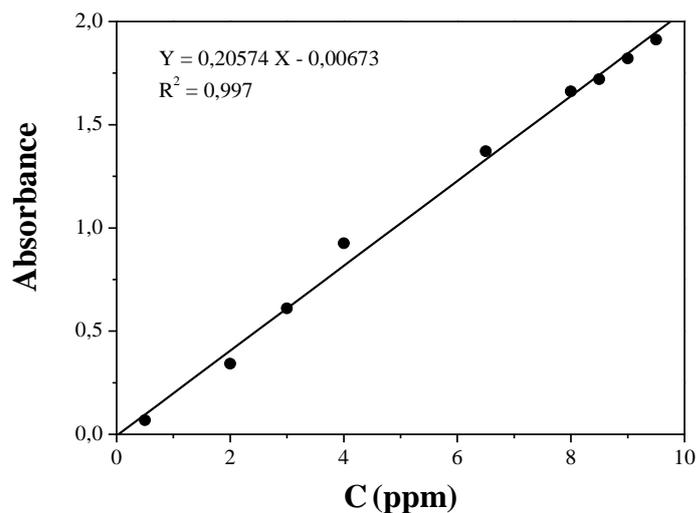


Figure II-11 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

II-3-2. Les paramètres expérimentaux

II-3-2-1. La masse

Toutes les expériences d'extraction ont été effectuées dans un système batch, dans un bécher de 100 mL, où des masses variantes (0,5, 0,75, 1 et 1,25 g) de la poudre des différentes plantes sont mises en contact avec des solutions aqueuses de colorant de 100 ml de volume et de concentration de 10 ppm, à un pH donné et à température ambiante. Le mélange est soumis à une agitation mécanique et des prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués après 60 minutes d'adsorption pour la détermination du rendement d'adsorption ($\eta(\%)$).

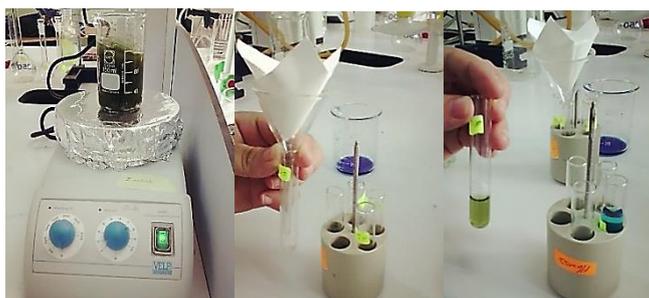


Figure II-12 : Expérience de l'adsorption de BM en présence de 1 g de la poudre d'ortie.

II-3-2-2. Rapport volume BM / extrait

Afin d'obtenir le volume optimal de chaque plante, une série d'expérience ont été effectuées en mélangeant 25 mL de la solution de BM à une concentration de 10 ppm avec un volume approprié (de 0 à 10 mL) de l'extrait de chaque plante.

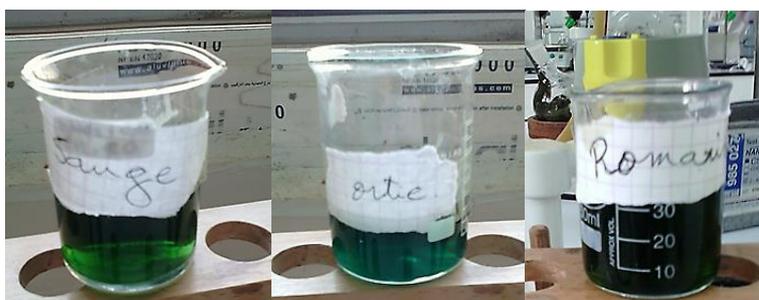


Figure II-13 : Les solutions après 60 min d'extraction.

II-3-2-3. La concentration

A partir de la solution mère du Bleu de méthylène, nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 12 à 60 ppm. Celles-ci sont, par la suite, mélangées avec les volumes optimums des extraits des différentes plantes et analysées par spectrophotométrie UV-visible après 1 heure d'agitation.



Figure II-14 : Les différentes solutions.

II-3-2-4. Le pH

L'influence du pH sur le taux d'élimination du BM a été étudiée en utilisant un pH-mètre « AD 1030 pH/mv et temperature Meter ». Les expériences ont été réalisées en mélangeant des volumes optimums d'extraits avec des solutions de BM. Le pH des solutions a été ajusté à des valeurs précises de : 1 à 11 par l'addition de quelques gouttes de H_2SO_4 (1 M) ou de NaOH (1 M).



Figure II-15 : Le pH-mètre utilisé.

II-3-2-5. La température

Les expériences ont été réalisées en mélangeant 200 mL de la solution du bleu de méthylène à une concentration de 10 ppm avec le volume optimal de chaque plante, à des températures variant de 30 à 60 °C dans un bain marie et sous agitation mécanique pendant 1 heure. Enfin, des prélèvements de la solution ont été effectués en fonction du temps pour la mesure de l'absorbance.



Figure II-16 : Photo du bain-marie avec agitateur mécanique.

II-3-3. Conclusion

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérogènes. Ces méthodes doivent être écologiques et non polluantes pour le traitement, nous avons essayé de valoriser les plantes dans le domaine de traitement des polluants.

CHAPITRE III Résultats et discussion



CHAPITRE III

Résultats et discussion

L'objectif de ce chapitre est d'exposer ainsi que d'interpréter les différents résultats obtenus de l'élimination de BM par les poudres et les extraits aqueux des plantes : ortie, sauge et romarin. Les poudres ont été utilisées à l'état brut sans traitement préalable. Afin d'optimiser le rendement d'élimination de BM, différents paramètres ont été étudiés : masse des poudres de plantes, volume des extraits, concentration initiale en colorant, la température et le pH. La concentration de BM a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

III-1. Effet des poudres de plantes

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour éliminer un polluant donné est une étape primordiale à toute étude. Afin d'estimer les masses optimales des différentes poudres à ajouter à la solution colorée, les expériences ont été menées en utilisant 25 mL de la solution de bleu de méthylène à 10 ppm, à laquelle différentes masses ont été ajoutées. La figure (III-1) montre une augmentation de la concentration de BM en fonction de la masse des plantes ajoutée dans le milieu réactionnel. Pour ce colorant, les masses optimales des trois plantes sont, respectivement, de 0,5 g pour la sauge et le romarin, de 0,75 g pour l'ortie ; soit une concentration de BM réduite en solution de 5,5 ppm pour l'ortie et la sauge et de 4 ppm pour le romarin.

L'augmentation du taux de réduction des colorants avec l'augmentation de la masse est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites. Cette déduction est rapportée par différents auteurs [55, 56]. Cependant, les résultats trouvés montrent que la concentration de BM augmente proportionnellement avec la masse, ce qui nous a permis de dire que la réduction de BM s'effectue aux faibles masses.

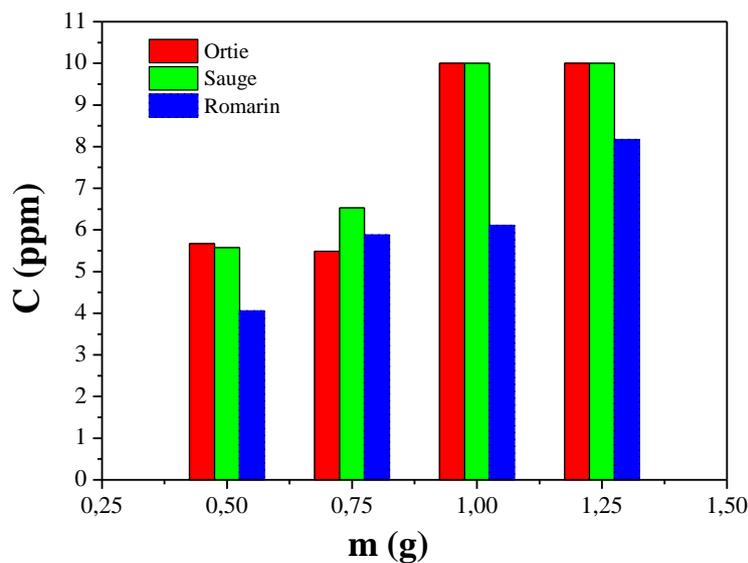


Figure III-1 : Effet de la masse des poudres des différentes plantes sur l'adsorption de BM après un temps de contact de 60 min, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 10\text{ ppm}$ et $V_{BM} = 25\text{ mL}$.

L'estimation des rendements d'élimination de BM (équation III.1) présentés sur la figure (III-2) et le tableau (III-1) confirme les résultats de la figure (III-1). En effet, les rendements de récupération de BM sont inversement proportionnels à la masse. Cette diminution du rendement en fonction de la masse peut être expliquée par [57] :

- Tant que les quantités d'adsorbants ajoutées à la solution de colorant sont faibles, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbants permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;
- Une grande quantité d'adsorbants crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant.

$$\text{Rendement} = \frac{C_0 - C}{C} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

où C_0 est la concentration initiale de BM dans la solution.

C est la concentration à l'instant t de BM dans la solution.

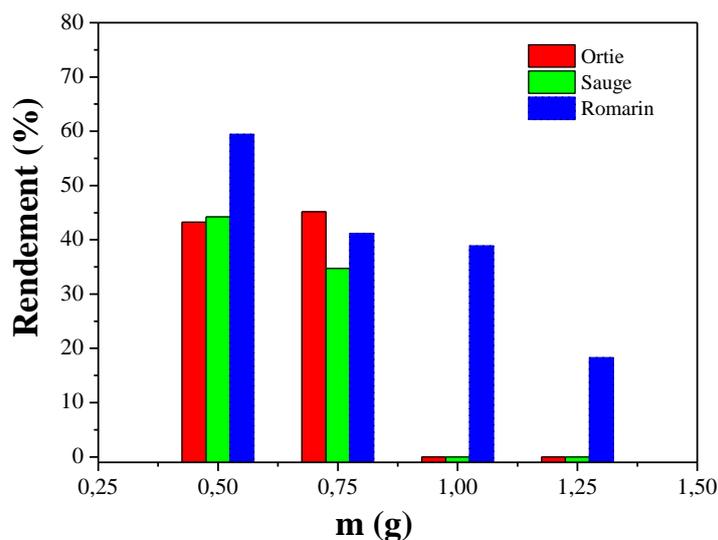


Figure III-2 : Rendement d'élimination de BM en fonction de la masse. $C_0 = 10$ ppm, $T = 20$ °C, $V_{BM} = 25$ mL, temps de contact = 60 min.

Tableau III-1 : Rendement de récupération de BM en fonction de la masse des poudres de plantes pendant un temps de contact de 60 minutes.

Masse (g)	Rendement (%)		
	Ortie	Sauge	Romarin
0,50	43,26	44,22	59,43
0,75	45,14	34,70	41,18
1,00	-	-	38,91
1,25	-	-	18,27

D'après les résultats du tableau (III-1), nous pouvons conclure que le romarin est le meilleur adsorbant avec un rendement de récupération maximal de 59,43 %.

III-2. Effet du volume des extraits

Afin d'estimer les volumes optimaux des extraits des différentes plantes, nous avons ajouté à la solution colorée des volumes variant entre 1 à 10 mL d'extraits, la figure suivante représente la variation de la concentration de BM en fonction de volume des extraits.

Nous constatons pour la plupart des résultats que la concentration de BM diminue avec l'accroissement du volume des extraits jusqu'à des valeurs limites de 3,5 mL pour l'ortie, 6 mL pour la sauge et 10 mL pour le romarin. Au-delà de ces valeurs, nous observons de

nouveau une légère augmentation de la concentration de BM. Ces volumes optimums seront retenus dans la suite de ce travail.

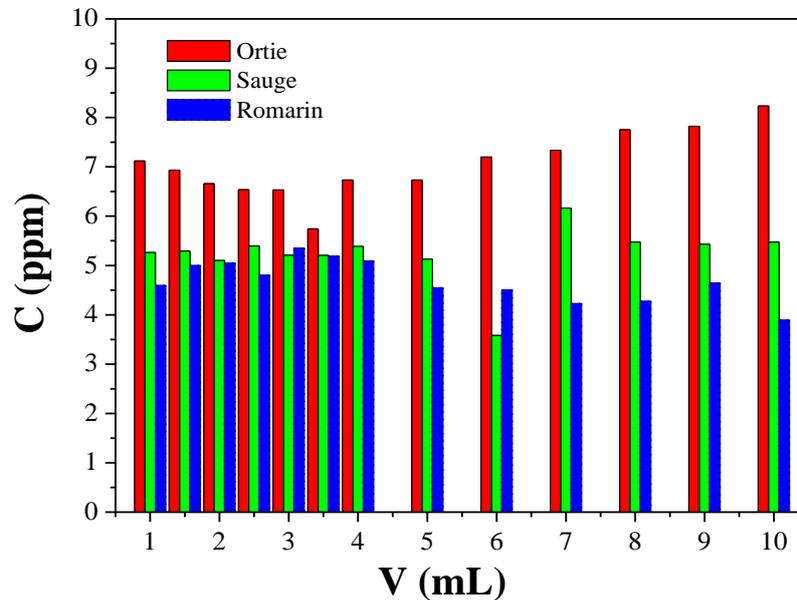


Figure III-3 : Effet de volumes de l'extrait sur BM. $C_0 = 10 \text{ ppm}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{BM} = 25 \text{ mL}$, temps de contact = 60 min.

La figure (III-4) représente les rendements de récupération de BM en fonction des volumes des extraits. D'après la variation des rendements des différentes plantes ; nous pouvons conclure que la sauge présente un rendement maximal de 64,18 % par rapport aux autres plantes (42,58 % pour l'ortie et 61,04 % pour le romarin).

Etant donné que les rendements de récupération de BM trouvés dans ce cas sont supérieurs à ceux trouvés dans le cas de la récupération de BM par les poudres de plantes (§ III-1), nous allons, dans la suite de ce travail, étudier l'influence de certains paramètres opératoires (concentration initiale, pH et température) sur la récupération de BM en utilisant les volumes optimums trouvés précédemment.

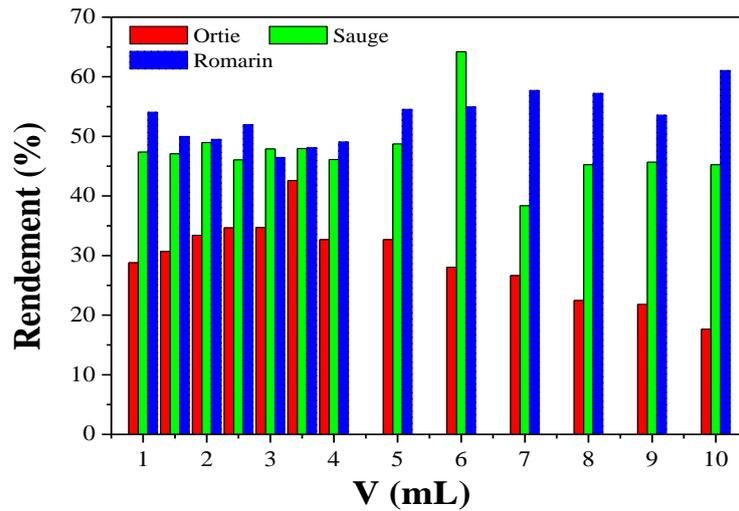


Figure III-4 : Taux de réduction de BM en fonction des volumes des extraits. $C_0 = 10 \text{ ppm}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{BM} = 25 \text{ mL}$, temps de contact = 60 min, $V_{ortie} = 3,5 \text{ mL}$, $V_{saugé} = 6 \text{ mL}$, $V_{romarin} = 10 \text{ mL}$.

III-3. Effet de la concentration initiale de BM

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de sa rétention. Dans le but d'étudier son effet, nous avons présenté sur la figure (III-5), la variation de la concentration de BM dans la solution en fonction de sa concentration initiale.

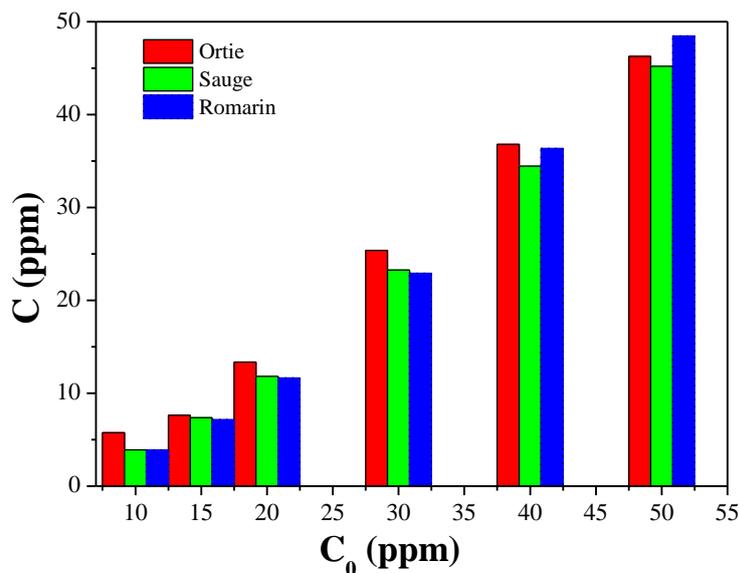


Figure III-5 : Effet de la concentration initiale sur la rétention de BM. $T = 20^\circ\text{C}$, $V_{BM} = 25 \text{ mL}$, temps de contact = 60 min, $V_{ortie} = 3,5 \text{ mL}$, $V_{saugé} = 6 \text{ mL}$, $V_{romarin} = 10 \text{ mL}$.

D'après la figure (III-5), nous constatons que la concentration de BM augmente proportionnellement avec sa concentration initiale (C_0). D'après la littérature [58, 59], l'augmentation de la concentration initiale du colorant, accélère la diffusion de celui-ci de la solution à la surface de l'adsorbant en raison de l'augmentation des forces d'attractions. Cependant, les résultats trouvés montrent que la rétention de BM est favorisée aux faibles concentrations initiales. Ce comportement est probablement dû à la saturation progressive, en fonction de la concentration, des sites d'adsorption. Ceci est confirmé par le calcul des rendements (figure (III-6)) où nous constatons une diminution progressive en fonction de la concentration initiale de BM et les rendements maximaux sont obtenus, respectivement, à la concentration de 10 ppm pour la sauge (64,18 %) et le romarin (61,04 %), et à la concentration de 15 ppm pour l'extrait de la plante d'ortie avec un rendement de 64,18 %.

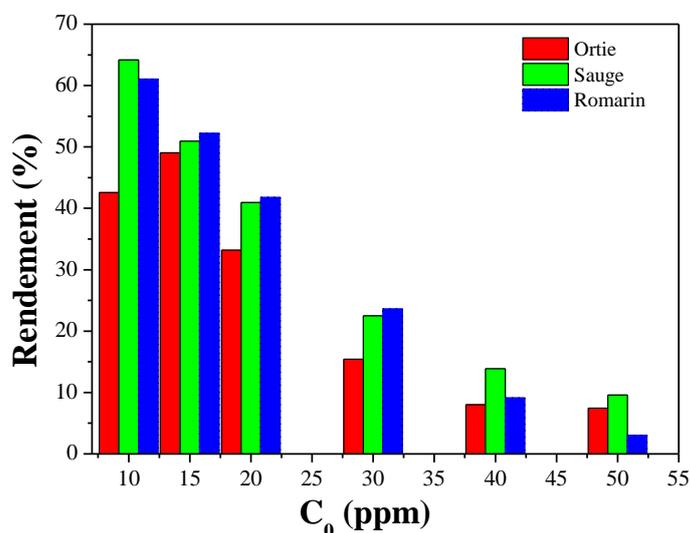


Figure III-6 : Rendement de récupération de BM en fonction de sa concentration initiale pour un temps de 60 min. $V_{BM} = 25 \text{ mL}$, $V_{ortie} = 3,5 \text{ mL}$, $V_{sauge} = 6 \text{ mL}$, $V_{romarin} = 10 \text{ mL}$, et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

III-4. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure d'adsorbant et d'adsorbant ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau ainsi que sur la répartition et la spéciation des cations. En général, le colorant cationique dissous est chargé positivement en solution aqueuse.

Nous avons donc trouvé judicieux d'étudier l'effet du pH sur l'élimination de BM par les extraits de plantes. Nous avons considéré une concentration initiale de BM de 10 ppm et un domaine de pH variant de 1 à 11 tout en maintenant la température constante est égale à

20°C. Les mélanges sont soumis à une agitation constante pendant 1 h. Le pH de la solution est ajusté par ajout de H_2SO_4 (1 M) ou de NaOH (1 M). Les échantillons sont analysés conformément à la méthode décrite et validée auparavant.

La courbe représentant la variation de la concentration de BM en solution en fonction du pH est donnée par la figure (III-7). Nous remarquons que la concentration de BM en solution augmente avec l'augmentation du pH dans l'intervalle [1-11]. Aussi, la concentration de BM en solution dans l'intervalle de pH acide ($pH < 7$) est généralement inférieure à celle pour des valeurs de pH basique ($pH > 7$).

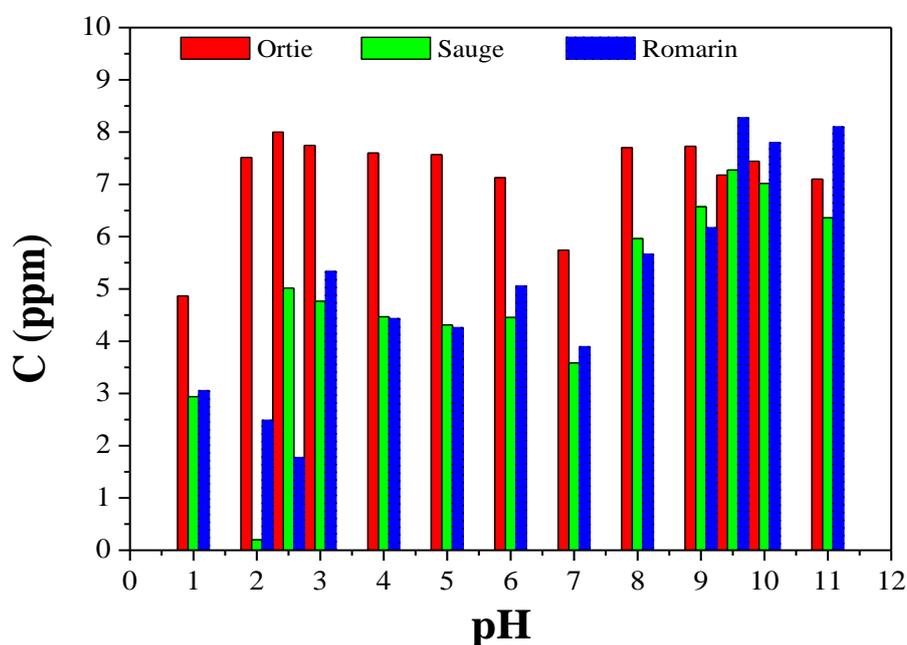


Figure III-7 : Effet du pH sur l'élimination de BM. $V_{BM} = 25$ mL, $C_0 = 10$ ppm, $V_{ortie} = 3,5$ mL, $V_{romarin} = 10$ mL, $V_{saugue} = 6$ mL, Temps de contact = 60 min, et $T = 20^\circ C$.

La figure (III-8) représente les rendements de récupération de BM en fonction du pH de la solution. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que les rendements maximaux sont obtenus à des pH très acides (pH = 1 pour l'ortie avec un rendement de 51,33 %, pH = 2 pour la sauge avec un rendement de 98,02 % et pH = 2,5 pour le romarin avec un rendement de 82,26 %).

A pH acide malgré la présence des ions H^+ , nous constatons que les rendements sont supérieurs à ceux aux pH neutres, donc il n'y aurait qu'une faible compétition entre les liaisons H^+ et les cations du colorant. A pH basique, nous pouvons suggérer un mécanisme par échange cationique [60, 61].

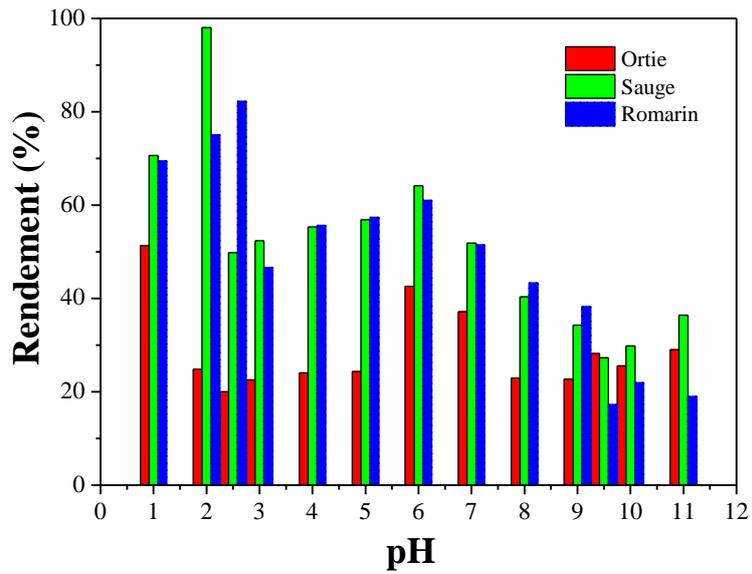
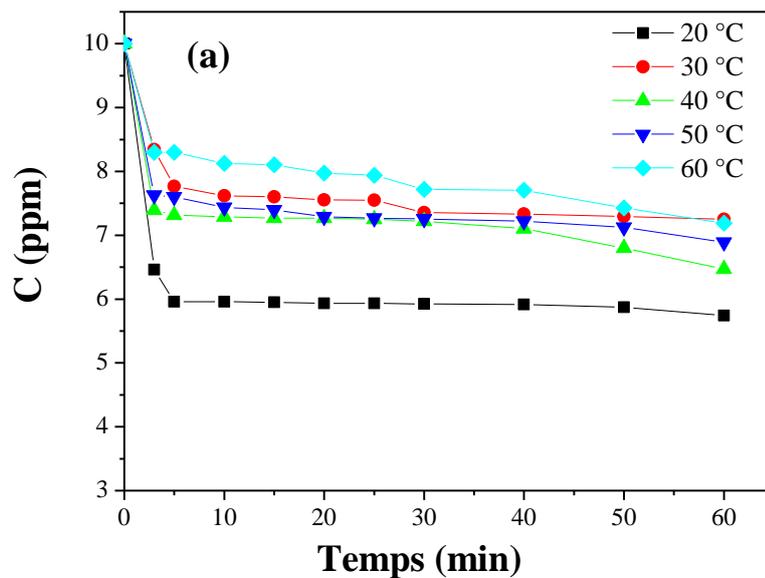


Figure III-8 : Taux d'élimination de BM en fonction du pH de la solution.

III-5. Effet de la température

Nous avons étudié l'effet de la température sur la quantité du bleu de méthylène éliminée en présence d'extraits de plantes dans la gamme de température de 20 à 60 °C (Figure (III-9)). L'expérience a été effectuée dans un bain thermostaté muni d'un agitateur mécanique.



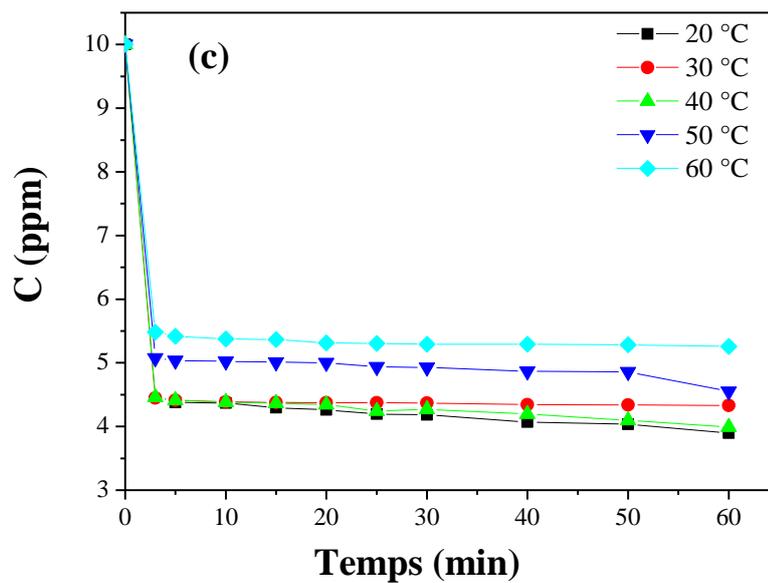
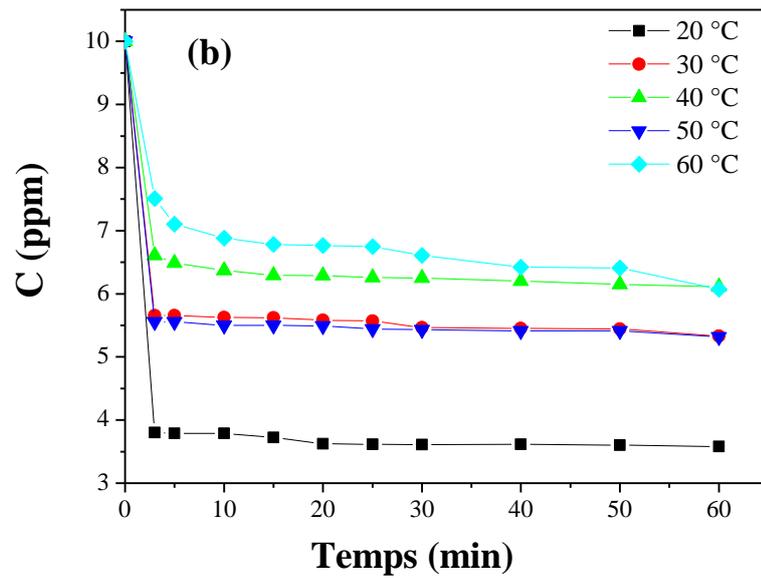
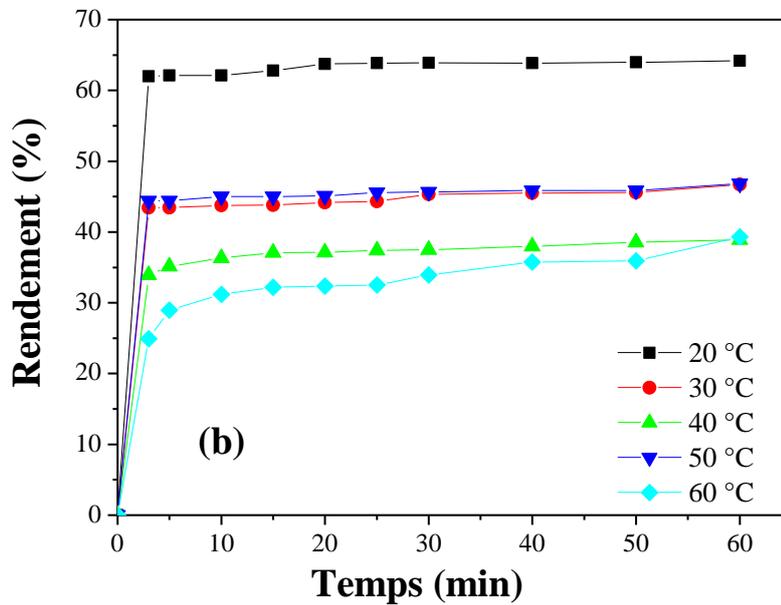
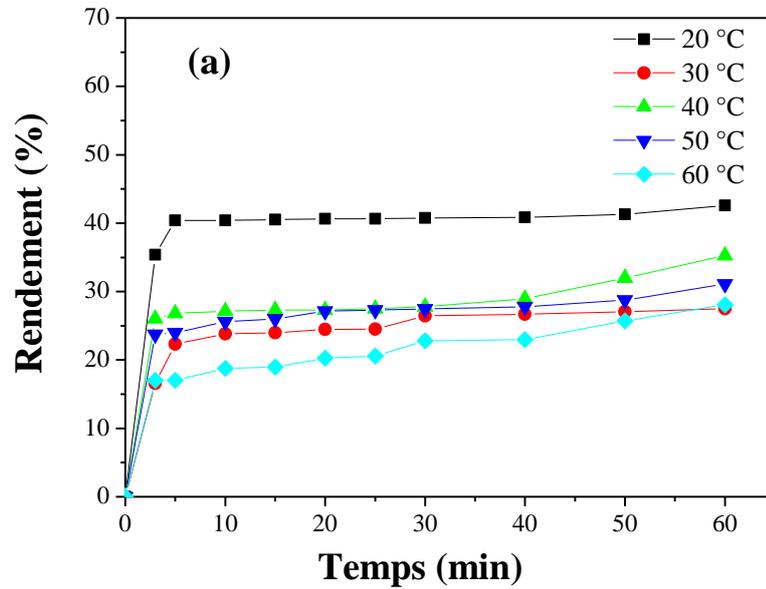


Figure III-9 : Evolution de la concentration de BM en solution en présence de (a) 3,5 mL d'ortie, (b) 6 mL de la sauge et (c) 10 mL de romarin en fonction de la température. $C_0 = 10$ ppm, $V_{BM} = 25$ mL.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les courbes présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide qui correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Nous considérons que l'élimination de BM par les extraits de plantes est un processus rapide,

puisque nous obtiendrons un temps d'équilibre avoisinant de 5 min. Au-delà, la concentration de BM en solution reste pratiquement constante jusqu'à 60 minutes de réaction. Nous présentons sur la figure (III-10) les rendements d'élimination de BM en fonction de la température.



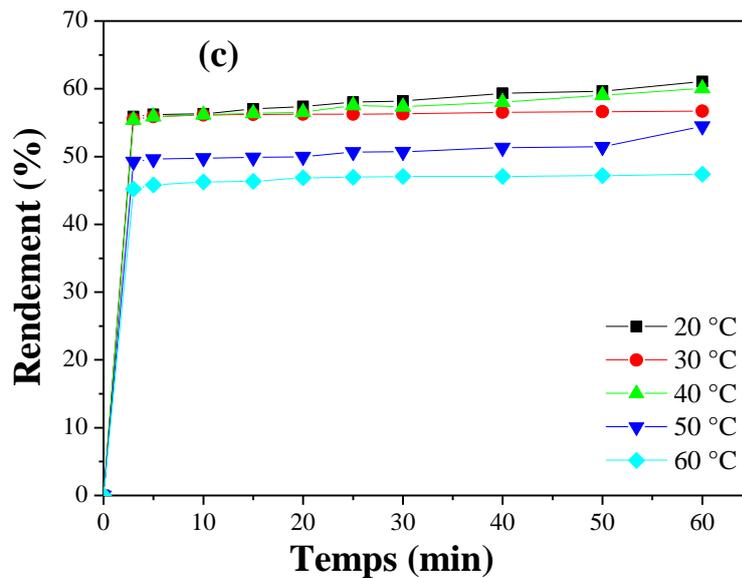


Figure III-10 : Rendement de récupération du BM en fonction de la température en présence de (a) 3,5 mL d'ortie, (b) 6 mL de la sauge et (c) 10 mL de romarin. Résultats déduits de la figure III-9.

La figure (III-10) montre une diminution des rendements de récupération de BM en fonction de l'augmentation de la température que ça soit pour l'extrait d'ortie ou pour l'extrait de la sauge ou encore pour l'extrait de romarin, ce qui indique que la réaction est exothermique. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [62]. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante avec des rendements maximaux de 42,59 % pour l'ortie, 64,19 % pour la sauge et 61,04 % pour le romarin.

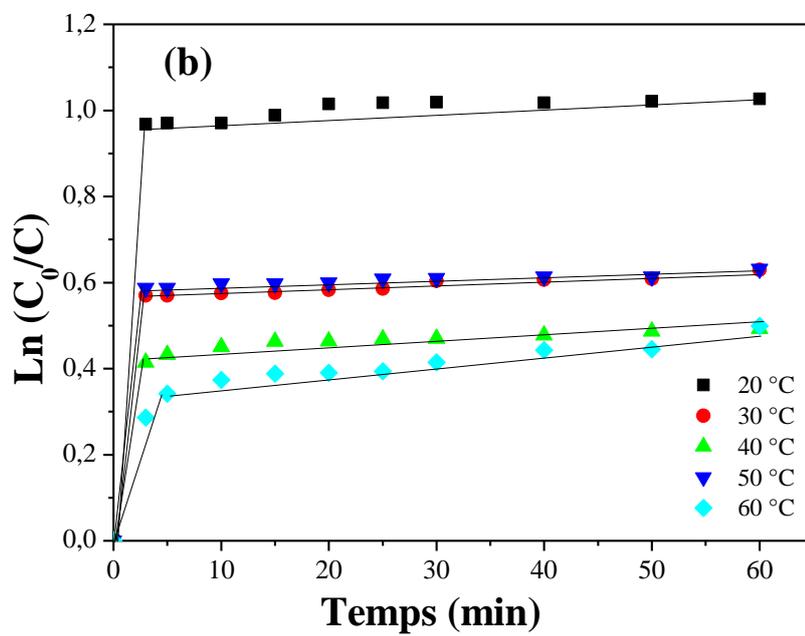
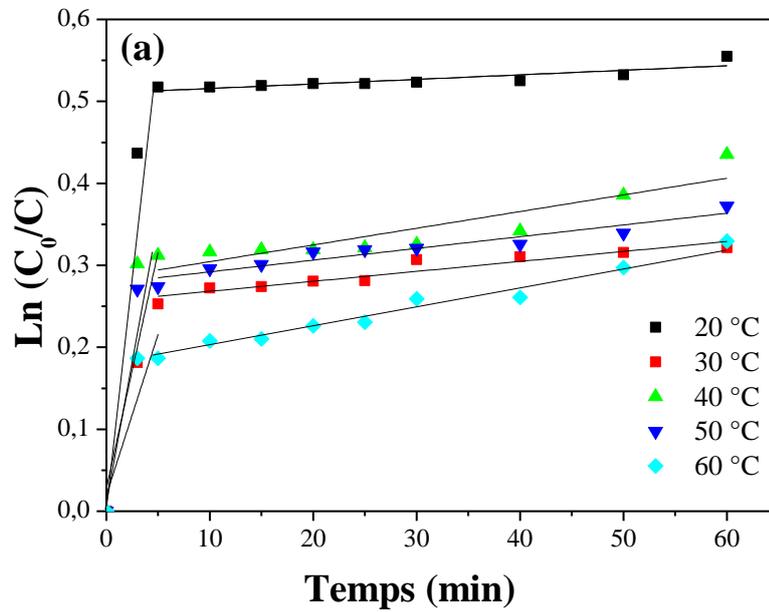
III-6. Etude cinétiques de la réaction

L'évolution temporelle de la variation de $\ln \frac{C_0}{C}$ en fonction du temps et de la température (figure (III-11)) n'est pas linéaire sur tout le domaine temporel, ce qui montre que la cinétique de pur premier ordre n'est pas suivie durant toute cette durée. Elle présente des cassures signe de l'existence de deux cinétiques : une première, ne dépassant pas 5 minutes, où une accélération de l'adsorption de BM au temps court est enregistrée, suivie au temps plus long par une seconde étape où le processus est freiné. Ainsi, la cinétique d'adsorption de BM est apparemment du premier ordre. $\ln \frac{C_0}{C}$ semble être proportionnel au temps d'adsorption (t). D'où, $\ln \frac{C_0}{C}$ peut s'écrire :

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

(III.2)

où k est la constante de vitesse (en min^{-1}).



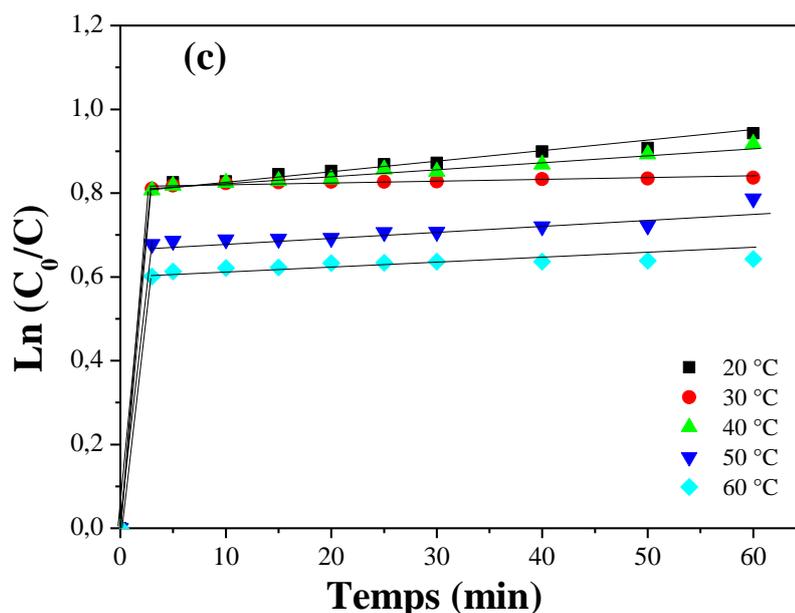


Figure III-11 : Variation de $\text{Ln} \frac{C_0}{C}$ de la température en présence de (a) 3,5 mL d'ortie, (b) 6 mL de la sauge et (c) 10 mL de romarin.

A partir des pentes des courbes de la figure (III-11), nous avons déduit les valeurs de la constante de vitesse de la réaction (k), en utilisant l'équation (III.2). Ces valeurs sont données dans le tableau (III-2(a), (b) et (c) respectivement pour l'ortie, sauge et romarin).

Tableau III-2(a) : Valeurs de la constante cinétique (k) de l'extrait d'ortie.

Température (°C)	k correspond au premier segment (min ⁻¹)	k correspond au second segment (min ⁻¹)
20	0,10682	5,54268.10 ⁻⁴
30	0,05132	0,00121
40	0,06547	5,54268.10 ⁻⁴
50	0,05762	0,00143
60	0,03926	0,00245

Tableau III-2(b) : Valeurs de la constante cinétique (k) de l'extrait de la sauge.

Température (°C)	k correspond au premier segment (min ⁻¹)	k correspond au second segment (min ⁻¹)
20	0,32253	0,0010
30	0,19002	0,00102
40	0,13815	0,00112
50	0,19577	6,80489.10 ⁻⁴
60	0,0705	0,00245

Tableau III-2(c) : Valeurs de la constante cinétique (k) de l'extrait de romarin.

Température (°C)	k correspond au premier segment (min ⁻¹)	k correspond au second segment (min ⁻¹)
20	0,16516	0,00209
30	0,27015	3,75927.10 ⁻⁴
40	0,26906	0,0018
50	0,22609	0,00148
60	0,20044	5,9.10 ⁻⁴

A partir des résultats du tableau (III-2) et pour les valeurs de k correspondantes aux temps courts d'adsorption, nous avons estimé les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) pour les différents extraits en utilisant la loi d'Arrhenius :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{III.3})$$

Les valeurs de l'énergie d'activation sont estimées à 17,59 kJ.mol⁻¹, 18,57 kJ.mol⁻¹ et 18,79 kJ.mol⁻¹ respectivement pour l'ortie, la sauge et le romarin. Ces valeurs inférieures à 25 kJ.mol⁻¹ signifient que le l'adsorption du BM par les extraits de plantes obéit à une loi du premier ordre apparent contrôlée par la diffusion des molécules du colorant [63].

III-7. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption est très importante pour le choix des conditions optimales pour la conception des procédés. La cinétique de l'adsorption du BM par les extraits de plantes a été analysée selon les modèles de Langmuir et de Freundlich. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des

coefficients de corrélation (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.

III-7-1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- ✚ L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- ✚ L'adsorption se produit en monocouche ;
- ✚ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante ;
- ✚ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- ✚ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- ✚ Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule.

Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation (4) :

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

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre, exprimée en mg.L^{-1} ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, exprimée en mg.L^{-1} ;

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche, exprimée en mg.L^{-1} ;

K_L : constante d'équilibre d'adsorption ou constante de Langmuir, exprimée en L.mg^{-1} .

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Weber comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{III.5})$$

La position des molécules adsorbées est indiquée dans la figure (III-12).

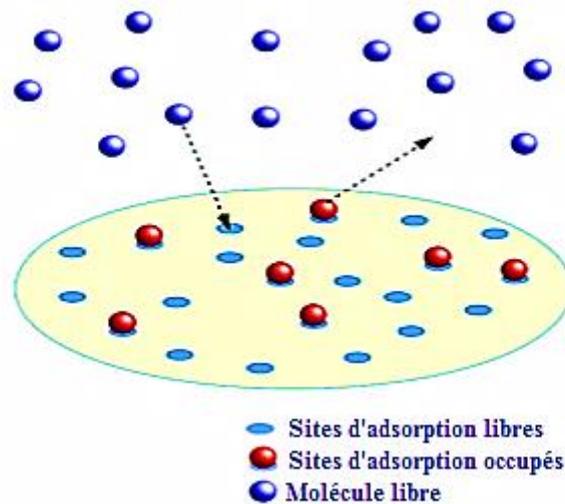


Figure III-12 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

La concentration à l'équilibre a été mesurée et la quantité du bleu de méthylène adsorbé par les différents extraits de plantes a été calculée selon la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{V_e} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

q_e : quantité du BM adsorbé à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

C_0 : concentration initiale du BM (mg.L^{-1}) ;

C_e : concentration du BM à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

V_e : volume de l'extrait (L),

V : volume de la solution (L).

Les résultats expérimentaux obtenus fournissent les isothermes de Langmuir sont données dans la figure (III-13).

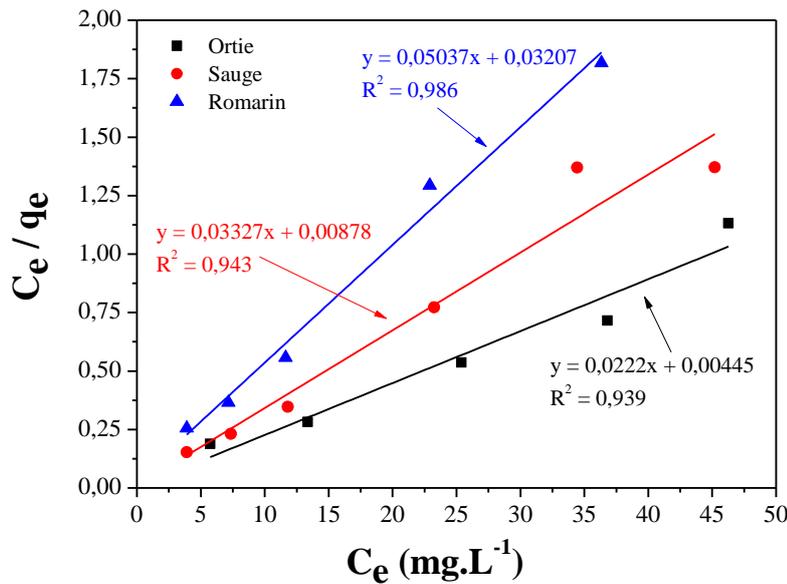


Figure III-13 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour les trois extraits.

Le tableau (III-3) représente les différents paramètres expérimentaux valorisés par le modèle de Langmuir.

Tableau III-3 : Les paramètres obtenus par le modèle de Langmuir.

Paramètres	$1/q_m$	q_m	$1/q_m K_L$	K_L	R^2
Ortie	0,0222	45,045	0,00445	4,8988	0,939
Sauge	0,03327	30,057	0,00878	3,7893	0,943
Romarin	0,05037	19,853	0,03207	1,5706	0,986

III-7-2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_F et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{III.7}$$

Avec :

q_e est la quantité adsorbée, C_e : la concentration à l'équilibre, K_F et $1/n$ sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible. K_F dépend du nombre total de sites d'adsorption et n est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

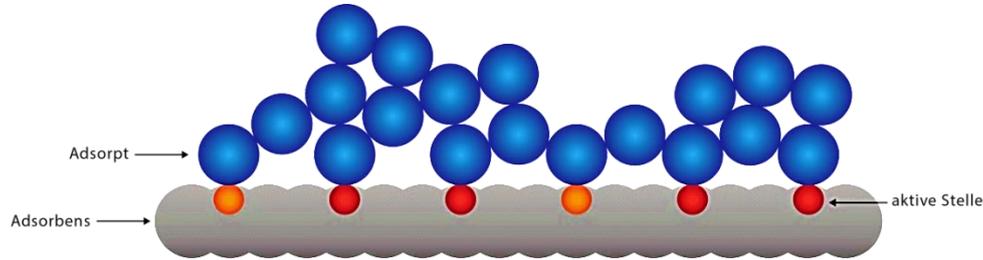


Figure III-14 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite sous forme logarithmique selon la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.8})$$

La représentation de la forme linéarisée de ce modèle, c'est à dire en portant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, conduit à la figure (III-15). La régression linéaire de ce modèle a permis de calculer les constantes K_F et n .

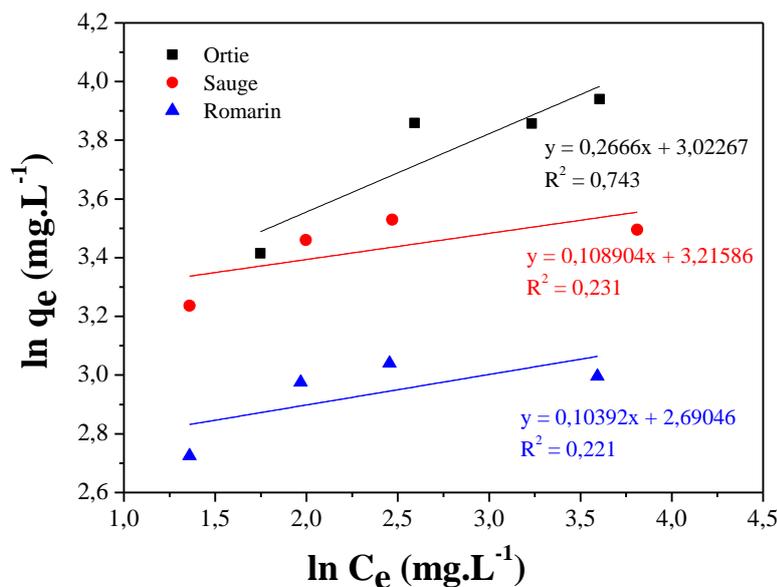


Figure III-15 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour les trois extraits.

Les paramètres du modèle de Freundlich sont consignés dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Les paramètres de modèle de Freundlich.

Paramètres	$1/n$	n	$1/K_F$	K_F	R^2
Ortie	0,2666	3,75094	3,02267	0,33083	0,743
Sauge	0,1089	9,18274	3,21586	0,31096	0,231
Romarin	0,1039	9,62464	2,69046	0,37168	0,221

D'après les valeurs du paramètre d'intensité $1/n$, qui indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption par rapport à la linéarité, on peut énoncer trois hypothèses :

- ✚ 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 ;
- ✚ Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [64].

Nous remarquons, d'après les résultats obtenus, que les valeurs de $1/n$ qui est le facteur d'hétérogénéité sont inférieures à 1 ; ce qui veut dire que le processus d'adsorption de BM est favorable et que notre isotherme est concave de type L. A propos des valeurs de K_F , nous constatons que ses valeurs sont faibles ; ce qui suggère que l'adsorbant a une très faible capacité d'adsorption.

A partir des coefficients de Freundlich, nous pouvons calculer la variation de l'énergie libre de Gibbs par la relation suivante [65] :

$$\Delta G = -RT \ln(K_F \times 1000) \quad (\text{III.9})$$

Avec :

R : Constante universelle des gaz parfaits ($0,00831447 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : Température absolue (293 °K)

K_F : Constantes de Freundlich

Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) sont estimées à - 14,133 kJ, - 13,982 kJ et - 14,417 kJ, respectivement, pour l'ortie, la sauge et le romarin. Des valeurs négatives de ΔG signifient que la réaction est thermodynamiquement possible.

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du BM que le modèle de Freundlich.

III-8. Conclusion

L'étude du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les extraits des plantes (ortie, sauge et romarin) a fait l'objet de ce travail. Les résultats ont montré que le pourcentage d'élimination passe de 44,22% à 64,18 % pour la sauge lors de l'utilisation de l'extrait ; l'élimination de BM est effectuée mieux avec les extraits que les poudres des plantes. L'adsorption est très rapide, puisque la quantité adsorbée du colorant est atteinte pendant les cinq premières minutes. Le maximum d'adsorption du BM a eu lieu à un pH acide signifiant que les forces électrostatiques influencent sur le pouvoir de fixation du colorant. En outre la température a eu un effet défavorable sur le pourcentage d'élimination de colorant ce qui suggère que l'adsorption du BM sur les extraits des plantes était un processus exothermique. La modélisation des résultats d'adsorption a démontré que le modèle de pseudo-premier-ordre offre une meilleure corrélation des données cinétiques et que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption.

CONCLUSION GÉNÉRALE



CONCLUSION GÉNÉRALE

Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et, par conséquent, présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimique. Dans cette étude, nous avons opté à un nouveau procédé alternatif qui se base sur l'utilisation des poudres et des extraits des plantes : ortie, sauge et romarin dans le but d'éliminer le bleu de méthylène qui présente un effet néfaste sur l'environnement.

Notre étude a été menée en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales d'élimination de ces molécules organiques et de sélectionner le meilleur éliminateur pour ce type de colorant. C'est une approche qui vise à la valorisation d'une ressource naturelle, disponible et économiquement rentable.

Au cours de ce travail, l'étude a été portée sur des solutions aqueuses du bleu de méthylène à des concentrations initiales de 10 ppm, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité du procédé étudié tel que : la masse de poudre de plantes, le volume des extraits, la concentration initiale de BM, le pH et la température.

Les résultats obtenus montrent que :

- ✚ Les rendements de récupération de BM obtenus en présence des extraits de plantes sont supérieurs à ceux trouvés dans le cas de la récupération de BM par les poudres de plantes. Avec la poudre du romarin, nous avons obtenu un rendement maximal de 59,43 %, tandis que l'extrait aqueux de la sauge offre un rendement maximal de 64,18 %.
- ✚ L'étude de l'effet de la concentration initiale de BM montre que les trois extraits sont efficaces à des faibles concentrations, dont 10 ppm est la concentration optimale avec un rendement égale à 64,18 %.
- ✚ La capacité d'élimination et le taux de rétention du bleu de méthylène augmente lorsque le pH décroît. Le meilleur rendement est obtenu en présence de l'extrait de la sauge (98 %) dont le pH est égal à 2.

✚ Les résultats de l'effet de la température indiquent que les rendements de récupération de BM diminuent avec l'augmentation de la température que ça soit pour l'extrait d'ortie ou pour l'extrait de la sauge ou encore pour l'extrait de romarin, ce qui indique que la réaction est exothermique. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante avec des rendements maximaux de 42,59 % pour l'ortie, 64,19 % pour la sauge et 61,04 % pour le romarin.

✚ L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que la cinétique de pur premier ordre n'est pas suivie. Elle présente des cassures signe de l'existence de deux cinétiques : une première, ne dépassant pas 5 minutes, où une accélération de l'adsorption de BM au temps court est enregistrée, suivie au temps plus long par une seconde étape où le processus est freiné.

✚ Les isotherme d'adsorption des différentes plantes sont de type L. L'étude a montré que l'adsorption du colorant étudié suit le modèle de Langmuir.

✚ L'étude thermodynamique de l'adsorption de BM par les plantes a révélé les résultats suivants :

- Le processus d'adsorption de BM est spontané puisque les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) estimées sont inférieures à zéro.
- Le processus d'adsorption est favorable puisque les valeurs de $\frac{1}{n}$ qui est le facteur d'hétérogénéité sont inférieures à 1.

Cette étude a montré que les trois plantes pourraient être valorisées potentiellement pour l'élimination de colorants dans les eaux naturelles et industrielles. Ces matériaux naturels, qui rentrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants, disponible, moins polluants et bons marché, peuvent concurrencer les matériaux classiques : charbon, silicagel, etc.

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux à savoir les plantes ou autres en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par des différents procédés afin de minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de la protection de l'environnement d'une manière générale.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ΒΕΒΕΒΕΝΣΕΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΗΟΝΕΣ



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Baliti, A. Asnaoui et S. Abouarnadasse « L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux ». *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE)* (2014).
- [2] N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri et A. Albizane « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes) ». *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (11) (2015) 3295.
- [3] M. Elkassimi, D. Meziane, S. Abouarnadasse et H. Azizi « Elimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois ». *Proceeding de la 2^{ème} conférence Maghrébine de Génie des Procédés* (1998).
- [4] A. Bennani, M. Badia, M Hachkar, M. Bakasse et A. Yaacoub « Élimination du colorant basique « bleu de méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi », *Revue des Sciences de l'Eau* 23(4) (2010) 375.
- [5] M. Iqbal « Textile dyes », *Ministry of science and technology (applied chemistry)* (2008).
- [6] R. Perrin, J. Scharfeen « Chimie industrielle ». 2^{ème} Éd : Dunod. Paris. (1997). Pp. 661-678
- [7] Y. Bentahar « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». *Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis* (2016).
- [8] N. Lamri « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ». *Mémoire de Magister, Université de Constantine* (2010).
- [9] : F. Mehdi « Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim-application à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide) », *Mémoire de Magister, Université de Tlemcen* (2014).
- [10] : Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP) « L'industrie textile Prévention de la pollution dans la région méditerranéenne », septembre (2002), P29-31.
- [11] : H. Trabelsi « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse ». *Thèse de Doctorat, Université de Tunis* (2014).

- [12] : B. Gouarir « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques en milieu aqueux ». Mémoire de Magister, Université de Constantine.
- [13] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), « Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes » (2000).
- [14] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. A. Photobiol : chem. 140 (2001), Pp 87-92.
- [15] F. Larbi « Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles ». Mémoire de Magister, Université d'Oran (2008).
- [16] F. Ararem « Synthèse et caractérisation de biopolymères Application au piégeage de colorants ». Mémoire de Magister, Université d'Oran (2011).
- [17] L. Dali Youcef « Purification et caractérisation de l'attapulgite algérienne application à l'adsorption de bleu de méthylène ». Mémoire de Magister, Université d'Oran (2012).
- [18] C. Guillaume « Etude chimique et caractérisation de principes colorants historiquement employés dans l'impression des indiennes en Provence ». Thèse de Doctorat, Université d'Avignon et des pays de Vaucluse (France) (2009).
- [19] N. Barka « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté ». Thèse de Doctorat, Université de Maroc (2008).
- [20] B. Meroufel « Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procréa et Noyaux de dattes ». Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (France) (2015).
- [21] A B. Reffas « Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café ». Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2010).
- [22] Y. Chemchame « Caractérisation, mise en évidence et quantification des formes des colorant réactifs bifonctionnels ». Thèse de Doctorat, Université de Maroc (2011).
- [23] A. Benaissa « Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle ». Mémoire de Master, Université de Tlemcen (2012).
- [24] I. Bousnoubra « Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et

mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO ». Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2017).

[25] Commission Européenne « Document de référence sur les meilleures techniques disponibles : Industrie textile », (2003), Pp. 680-682.

[26] S. De Reguardati, et W. Barthe « Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques », La garance des teinturiers (2012), P.9.

[27] K H. Park « Contribution à la modélisation à l'identification et à la simulation d'un procédé de teinture des microfibrilles de polyester ». Thèse de Doctorat, Université de Lillie (Sud de Corée I) (2014).

[28] M. Djebbar « Purification et adsorption des polluants ». Thèse de Doctorat, Université d'Oran (2014).

[29] N. Nait Merzoug « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques ». Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras (2014).

[30] S. Hammami « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de Doctorat cotutelle, Universités Paris-Est et Tunis El Manar (2008).

[31] A. Hadj, et N. Bensekka « Synthèses d'argiles anioniques ($MgFeCO_3$) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles ». Thèse de Doctorat, Université d'Oran (2015).

[32] N. Boucherit « Traitement des colorants textiles par procédés de couplage Fenton-enzyme ». Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou (2016).

[33] N. Khamla « Couplage coagulation-floculation suivi par l'adsorption sur charbon actif pour élimination du Zinc (II) chargée dans l'eau saumâtre ». Mémoire de Master, Université de Biskra (2015).

[34] K. Hannat, et D. Belaid « Adsorption du Chrome VI par les microsphères ». Mémoire de Master, Université de Bejaia (2017).

[35] S. Boukriza, et Y. Chemache « Elimination du Chrome (VI) et du Naphtalène par adsorption sur la bentonite ». Mémoire de Master, Université de Bejaia (2014).

[36] D. Amer, et B. Boucherguine « Étude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée ». Mémoire de Master, Université de Bejaia (2017).

- [37] F. Benamraoui « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture ». Mémoire de Magister, Université de Setif-1 (2014).
- [38] M. Larakeb « Elimination du Zinc par adsorption et par coagulation-floculation ». Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2015).
- [39] R. Gourdon « Étude de l'adsorption-desorption de polluants organiques dans les sols approche methodologique et application au pentachlorophenol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques ». Étude N° 94-0404/3A (1997) 17.
- [40] F. AL Mardini « Étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles ». Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (France) (2008).
- [41] I. Lakhdhar « Filtre adsorbant a base de nanofibres électrofilées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières ». Thèse de Doctorat, Université du Québec à trois-rivières (Canada) (2016).
- [42] N. Chaheb « L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt ». Mémoire de Magister, Université de Biskra (2016).
- [43] N. Gherbi « Étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels ». Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2008).
- [44] M. Safa « Étude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels ». Thèse de Doctorat, Université de Mascara (2015).
- [45] F. Draghi « L'ortie dioïque (*Urtica dioïca L.*) ». Thèse de Doctorat, Université de Nancy (France) (2005).
- [46] J. Delahaye « Utilisations de l'ortie-*Urtica dioïca L.* ». Thèse de Doctorat, Université de Rouene et l'UFR (France) (2015).
- [47] V. Langlade « L'ortie dioïque, *Urtica dioïca L.* ». Thèse de Doctorat, Université de Nantes (2010).
- [48] A. Madi « Caractérisation et comparaison du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales (Thym et Sauge) et la mise en évidence de leurs activités biologiques ». Mémoire de Magister, Université de Costantine (2010).

- [49] M. Leplat « Le Romarin, *Rosmarinus officinalis* L., une Lamiacée médicinale de la garrigue provençale ».Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille (2017).
- [50] A. Berkane « La détermination des propriétés thermodynamiques d'huile essentielle de *Rosmarinus Officinalis* L ». Mémoire de Magister, Université de Khemis Miliana (2015).
- [51] A. Mostefai « Contribution à une étude morphométrique de *Rosmarinus officinalis* L (Lamiacées) dans la région de Tlemcen ». Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2012).
- [52] P. Pradyt « Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks) ». Second edition. (2004), P. 14.
- [53] S. Dalhatou « Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries ». Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (France) (2014).
- [54] A. Benghenima « Elimination des métaux lourds par complexation adsorption en utilisant un ligand organique ». Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2015).
- [55] V. S. Mane, I. D. Mall et V. C. Shrivastava « Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution », *Dyes Pigments* 73 (2007) 269.
- [56] A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse et A.Yaacoubi « Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi ». *Revue des Sciences de l'Eau* 23(4) (2010) 375.
- [57] I. M. Hasnain, L. Siew Lang, F A H. asaari, H A. Aziz et N. Azam ramli et J P A. Dhas « Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash », *Dyes Pigments* 74 (2007) 446.
- [58] M. Ozacar « Phosphate adsorption characteristics of alunite to be used as a cement additive , *Cem. Concr. Res* », 33 (2003) 1583.
- [59] Y. Ziani et H. Akou « Influence du pH sur la modification de la bentonite de Maghnia et application pour l'élimination du colorant jauge viocryl » Mémoire de Master, Université de Bejaia (2015).
- [60] G. Sun et X. Xu « Sunflower stalk as adsorbents for color removal from textile » wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 808.

- [61] F. Z. Saidi « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée ». Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2013).
- [62] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. K. Lhadi et M. J. Bensitel. Master. Environ. Sci. 5 (2014) 1927.
- [63] A. ZAABAR « Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica L.*). Application de l'extrait à la corrosion », Thèse de Doctorat, Université de Bejaia (2015).
- [64] G. Annadurai et R.S. Juang., D.J. Lee « Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions », *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263.
- [65] K. Lazlo « Adsorption of phenol and aniline solutions activated carbons with different surface chemistry, colloids and surfaces ». *A: physicochem, energy. Aspects* 26532-39. (2005)

Résumé

Dans cette étude, nous avons procédé à l'élimination, en mode batch, du colorant bleu de méthylène, colorant cationique utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, en solution aqueuse en présence des plantes : Romarin, Sauge et Ortie. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : masse des adsorbants, volume des extraits, pH, concentration initiale en colorant et la température. Les résultats obtenus ont montré que les rendements d'élimination de BM obtenus en présences des extraits de plantes sont supérieurs à ceux trouvés dans le cas de la récupération de BM par les poudres de plantes. Avec la poudre du romarin, nous avons obtenu un rendement maximal de 59,43 %, tandis que l'extrait aqueux de la sauge offre un rendement maximal de 64,18 %. Les isothermes (Langmuir et Freundlich) ont été utilisées pour décrire l'adsorption de BM, L'étude a montré que l'adsorption du colorant étudié suit le modèle de Langmuir. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant a été également étudié et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

Mots clés : adsorption, Bleu de méthylène, élimination, poudres, extraits de plantes.

Abstract

In this study, we eliminated, in batch mode, the methylene blue dye, a cationic dye used in dyeing cotton, wood and silk, in aqueous solution in the presence of plants: Rosemary, Sage and Nettle. Several experimental parameters were analyzed: adsorbent mass, extract volume, pH, initial dye concentration and temperature. The results obtained showed that the BM elimination yields obtained in the presence of plant extracts are superior to those found in the case of BM recovery by plant powders. With rosemary powder, we obtained a maximum yield of 59.43 %, while aqueous sage extract provides a maximum yield of 64.18 %. The isotherms (Langmuir and Freundlich) were used to describe BM adsorption. The study showed that the adsorption of the dye studied follows the Langmuir model. The effect of temperature on dye adsorption was also studied and thermodynamic parameters were determined.

Keywords: adsorption, methylene blue, elimination, powder, plant extracts.

ملخص

قمنا في دراستنا هذه بمعالجة المياه الملوثة بالملونات النسيجية الاصطناعية بمواد ممتصة طبيعية وبسيطة حيث اخذنا كمثال عن هذه الملونات أزرق الميثيلين في محلول مائي. عولج هذا الأخير بمجموعة من النباتات البرية المتمثلة في إكليل الجبل، المريمية والنبتة الاسعة حيث أننا قمنا باختبارها بطريقتين: طريقة الامتزاز وهي عبارة عن تقنية استعملنا فيها رقائق من هذه النباتات مطحونة ، اما الطريقة الثانية فقد استعملنا فيها مستخلص النباتات السائل. وقد قمنا بتجربة مجموعة من المتغيرات التي تمثلت في ثابت الحموضة، درجة الحرارة، التركيز الابتدائي، كمية الفتات الممتصة وأخيرا حجم المستخلص السائل. اثبتت دراستنا أن أفضل الظروف الملائمة لعملية الإزالة لكل عينات النباتات كانت كالاتي: أفضل نتيجة بالنسبة لثابت الحموضة كانت في الوسط الحمضي، أما فيما يخص كمية النباتات المطحونة فقد انزاحت نحو الأرقام الضئيلة وكذلك كان الحال فيما يخص التراكيز الإبتدائية لمحلول أزرق الميثيلين، بالنسبة لدرجة الحرارة فقد تراوحت عند الدرجة العادية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، أزرق الميثيلين، مستخلص، إزالة.