

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

**SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03**  
**FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS**  
**DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT**

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

**Mémoire**

**PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER**  
**EN GÉNIE DES PROCÉDÉS**  
**OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

**ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ADSORPTION**  
**DYNAMIQUE DU COLORANT VERT A DIAZO**  
**SUR LES ECAILLES DE PIN**

**Présenté par :**

**Nihel Mohammedi**

**Aya Ouad**

**Dirigé par :**

**Mounira Kolli**

**Grade : MCB**

**Année universitaire**

**2023-2024**

**Session : juin**

## *Remerciements*

*Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude à Dieu, qui nous a donné la santé, la force et la détermination nécessaires pour mener à bien ce travail.*

*Nous souhaitons également adresser nos remerciements les plus sincères à Madame Kelli Mounira, notre encadrante, pour son soutien indéfectible tout au long de cette année. Sa disponibilité, ses conseils avisés et ses encouragements constants ont été essentiels à la réalisation de ce projet.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement les membres du jury, qui ont accepté de consacrer de leur temps précieux pour évaluer ce travail et pour l'honneur qu'ils nous ont fait en le jugeant.*

*Nos remerciements vont également à tous nos enseignants, pour leur dévouement et leur engagement dans la transmission de leurs connaissances, qui ont grandement contribué à notre parcours académique.*

*Enfin, nous remercions du fond du cœur nos familles, nos parents, nos frères et sœurs, pour leur soutien inconditionnel, tant moral que financier, tout au long de nos années d'études. Leur présence et leurs encouragements ont été une source de motivation constante.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A la mémoire de mon père **MOURAD** décédé trop tôt . la  
personne pour qui je prie tous les jours*

*A ma très chère mère **ZELLAGUI OUAHIBA** par ses  
conseils, son amour et surtout ses encouragements et ses  
sacrifices, je lui serai redevable toute ma vie.*

*A ma grand-mère **BENABDELKADER FATIMA ZOËRA**  
par son amour inconditionnel*

*A mes frères **Amine et Adlen***

*A mes chères cousines **Batoul Nada Serine Anfel Aya***

*A toute mes oncles et tentes pour leur conseils et  
encouragement*

*A mon cher binôme **Aya** pour son soutien moral, sa  
patience et sa compréhension tout au long de ce projet*

*A mes amis, Loudjeina, **Darine, Hanane , Amani, Aya.***

*A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour*

*Nihel*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

- A ma famille qui ma dotée d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui.*
- pout celui qui a ouvert la voie à la vie, la lumière qui brille pour moi quand je me sens perdue, qui ma supporté vaillamment pas à pas tout au long de ma vie, la source de tendresse et d'amour, ma chère mère **AICHA**.*
- A la source de courage, qui a tout sacrifié pour que j'atteigne ce niveau, qui m'a épaulé toutes mes années d'études, mon offre de dieu qui est si précieux a mes yeux, mon cher père **AHMED**.*
- A mes chères sœurs **KHAWLA, RANIA, ZEINEB, FATIMA**, qui ne m'ont jamais quitte, que ce travail soit pour vous un exemple à suivre et vous incite à mieux faire.*
- A mes très chers frères **WAIL**, et **LOKMAN**, qui ont été toujours derrière moi.*
- A la joie de notre famille,*  
*Mes princes **QUSSA** et **OUDAI**.*
- Mes princesses **DJOUMANA, RAHAJ**, et **LOUDJAINÉ**.*
- A mon adorable copine, ma moitié, la plus belle sœur **DARINE** qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour moi.*
- A ma très chère copine et binôme **NIHEL** qui a été toujours à mes côtés pendant les moments de faiblesse, celle qui ma pousse vers la réussite.*

*AYA*



*Liste des figures*

*Liste des figures*

*Chapitre II : Généralité sur les colorants*

<i>Figure (II.1)</i> : Exemple d'un colorant Azoïque	15
<i>Figure (II.2)</i> : Structure d'un colorant indigoïde	15
<i>Figure (II.3)</i> : Structure de l'anthraquinoniques	16
<i>Figure (II.4)</i> : Structure de la phtalocyanine	16
<i>Figure (II.5)</i> : Structure de la xanthine	16
<i>Figure (II.6)</i> : Exemple de colorant nitré	17
<i>Figure (II.7)</i> : Structure d'un colorant acide	17
<i>Figure (II.8)</i> : Structure d'un colorant basique	18
<i>Figure (II.9)</i> : Exemple d'un colorant de cuve	18
<i>Figure (II.10)</i> : Structure d'un colorant direct	19
<i>Figure (II.11)</i> : Exemple d'un colorant à mordants	20

*Chapitre III : Procédés de Traitement des Effluents Liquides et Phénomène  
d'Adsorption*

<i>Figure(III.1)</i> : Différentes étapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide	31
<i>Figure (III.2)</i> : Différents types d'isothermes d'adsorption	33
<i>Figure (III.3)</i> : Courbe de percée et principe de la saturation du lit fixe	40

*Chapitre IV : Matériels et méthodes expérimentales*

<i>Figure (IV.1)</i> : Structure chimique du colorant Green A diazo	42
<i>Figure (IV.2)</i> : Colorant Vert A diazo.	43
<i>Figure (IV.3)</i> : Ecailles de pomme de pin.	44
<i>Figure (IV.4)</i> : Adsorbant utilisé dans ce travail.	47
<i>Figure (IV.5)</i> : Spectre d'adsorption UV-visible du colorant Vert A diazo.	50
<i>Figure (IV.6)</i> : Courbe d'étalonnage du colorant Vert A diazo.	51
<i>Figure (IV.7)</i> : Montage utilisé pour réaliser les expériences en colonne	52

*Chapitre V : Résultats et discussions*

<i>Figure (V.1)</i> : Détermination du point isoélectrique des écailles de la pomme de pin	58
<i>Figure (V.2.)</i> : Courbe de percée obtenue pour : une concentration initiale de VAD de 40 mg/L,	59
<i>Figure (V.3)</i> : Isotherme d'adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin.	60

<b>Figure (V.4)</b> : Effet du débit sur les courbes de percée (H= 7 cm, $C_0=40\text{mg/L}$ , D=1.4cm et pH neutre).	<b>61</b>
<b>Figure (V.5)</b> : Effet de la concentration initiale sur les courbes de percée (Q= 0.8 ml/min, H= 7 cm, D=1.4 cm et pH neutre).	<b>62</b>
<b>Figure (V.6 .)</b> : Effet de la hauteur de la colonne sur les courbes de percée (Q= 0.4 mL/min, $C_0=40\text{ mg/L}$ , D=1.4 cm et pH neutre).	<b>64</b>
<b>Figure (V.6)</b> : Effet de la hauteur de la colonne sur les courbes de percée (Q= 0.4 mL/min, $C_0=40\text{ mg/L}$ , D=1.4 cm et pH neutre).	<b>66</b>
<b>Figure (V.8)</b> : Effet du diamètre de la colonne sur les courbes de percée (Q = 0.4mL/min, $C_0 = 40\text{ mg/L}$ et pH neutre).	<b>67</b>
<b>Figure (V.9)</b> : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich.	<b>69</b>
<b>Figure (V.10)</b> : Forme linéaire de Langmuir type I.	<b>70</b>
<b>Figure (V.11)</b> : Forme linéaire de Langmuir type II.	<b>70</b>
<b>Figure (V.12)</b> : Forme linéaire de Langmuir type III.	<b>70</b>
<b>Figure (V.13)</b> : Forme linéaire de Langmuir type IV.	<b>71</b>
<b>Figure (V.14)</b> : Forme linéaire de Langmuir type V.	<b>71</b>
<b>Figure (V.15)</b> : Forme linéaire de Temkin.	<b>72</b>
<b>Figure (V.16)</b> : Forme linéaire de l'isotherme d'Elovich.	<b>72</b>
<b>Figure (V.17)</b> : Forme linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich.	<b>73</b>



*Liste des tableaux*

## *Liste des tableaux*

### *Chapitre I : Pollution de l'eau*

**Tableau (I.1) :** Classification des différents types de pollution chimique. **7**

### *Chapitre II : Généralité sur les colorants*

**Tableau (II.1) :** Principaux groupes chromophores et aux chromes, classés par intensité croissante. **13**

**Tableau (II.2) :** Principales classes de toxicité. **21**

### *Chapitre III : Procédés de Traitement des Effluents Liquides et Phénomène d'Adsorption*

**Tableau (III.1) :** Comparaison entre les deux types d'adsorption **30**

**Tableau (III.2) :** Formes linéaires du modèle de Langmuir. **34**

### *Chapitre IV : Matériels et méthodes expérimentales*

**Tableau (IV.1) :** Matériels utilisés au cours de ce travail. **48**

### *Chapitre IV : Résultats et discussions*

**Tableau (V.1) :** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du colorant Vert A diazo déterminés à différents débits. **61**

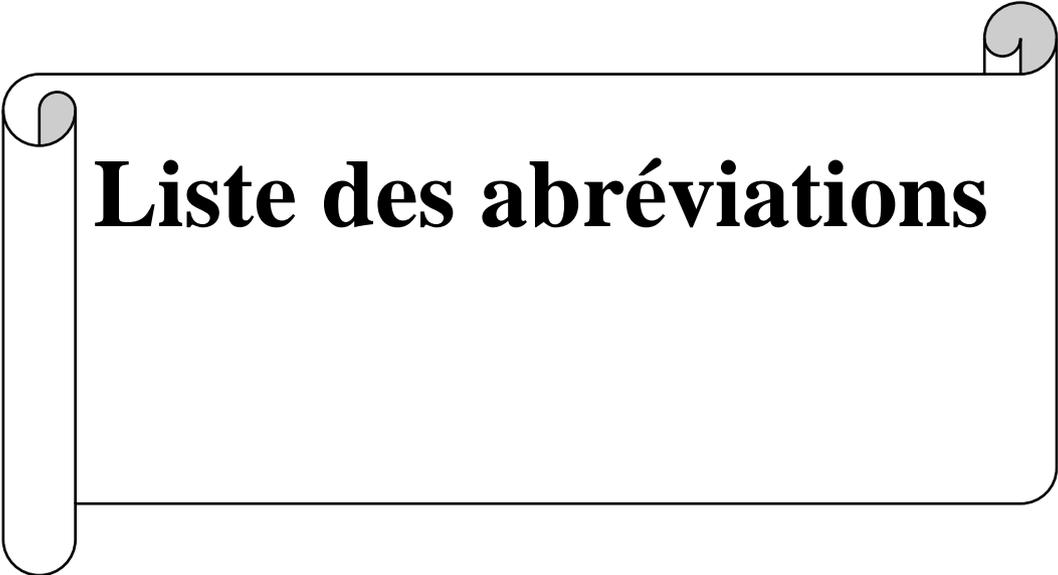
**Tableau (V.2) :** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du colorant Vert A diazo déterminés à différentes concentrations initiales. **63**

**Tableau (V.3) :** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du colorant Vert A diazo déterminés à différentes hauteurs du lit. **65**

**Tableau (V.4) :** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du Vert A diazo déterminés à différentes valeurs de pH. **66**

**Tableau (V.5) :** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du colorant Vert A diazo déterminés à différents diamètres de colonne. **68**

**Tableau (V.6) :** Paramètres des modèles modélisant l'isotherme d'adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin. **73**



# **Liste des abréviations**

**Liste des abréviations**

DCO : Demande chimique en oxygène

$q_e$ : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant, [mg/g].

$C_e$  : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre, [mg/L].

$K_L$ : Constante d'équilibre de Langmuir, [L/mg].

$q_{max}$  : Capacité maximale d'adsorption, [mg/g], et qui correspond à la formation d'une monocouche.

$C_0$  Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L<sup>-1</sup>)

$K$  : constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant)

$n$  : constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant)

VAD : Le vert A diazo

$R$  : Constante des gaz parfaits, [J/ mol K].

$T$  : Température, [K].

$\Delta Q$  : Variation d'énergie d'adsorption, [J/mol].

$K_0$  : Constante de Temkin, [L/mg].

$C_s$ : Concentration du soluté dans la solution à la saturation, [mg/L].

$K_{BET}$  : Constante du modèle BET.

$K_e$ : Constante d'Elovich, [L/mg].

$\varepsilon$ : Potentiel de Polanyi,

$\beta$  : Constante liée à l'énergie d'adsorption, [ $mol^2/J^2$ ].

$E$  : Energie moyenne d'adsorption

$\alpha$  Taux initial d'adsorption en mg.g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>

$R^2$  Coefficients de corrélation des régressions linéaires

$t$  : temps (s)

$V$  : volume de solution (L)



# Sommaire

---

---

## Sommaire

Remerciements .....	i
Liste des figures .....	ii
Liste des tableaux .....	iv
Introduction générale .....	1

### *Chapitre I : Pollution de l'eau*

I.1. Introduction .....	3
I.2. Définition de la pollution .....	3
I.3. Différents types de pollution .....	4
I.3.1. Pollution des eaux .....	4
I.3.2. Pollution des sols .....	4
I.3.3. Pollution de l'air .....	4
I.4. Polluants présents dans l'eau .....	4
I.4.1. Sels minéraux .....	4
I.4.2. Acides et les alcalins .....	5
I.4.3. Matières en suspension (MES) .....	5
I.4.4. Matières organiques (MO) .....	5
I.4.5. Matières inhibitrices (MI) .....	5
I.4.6. Déchets solides divers .....	5
I.4.7. Détergents synthétiques .....	6
I.4.8. Matières colorantes .....	6
I.5. Classification des termes concernant la pollution .....	6
I.5.1. Classification selon le type de polluant .....	6
I.5.1.1. Pollution physique .....	6
I.5.1.2. Pollution chimique .....	6
I.5.1.3. Pollution biologique .....	7
I.5.1.4. Pollution thermique .....	7
I.5.1.5. Pollution radioactive .....	7
I.5.2. Classification selon l'origine de la pollution .....	7
I.5.2.1. Pollution domestique .....	7
I.5.2.2. Pollution urbaine .....	8
I.5.2.3. Pollution agricole .....	8
I.5.2.4. Pollution industrielle .....	8

---

I.6. Paramètres de mesure de la pollution.....	8
I.6.1. Paramètres organoleptiques.....	9
I.6.1.1. Couleur.....	9
I.6.1.2. Odeur.....	9
I.6.2. Paramètres physiques.....	9
I.6.2.1. Température.....	9
I.6.2.2. Potentiel d'hydrogène.....	9
I.6.2.3. Matières en suspension.....	9
I.6.3. Paramètres chimiques.....	9
I.6.3.1. Demande chimique en oxygène.....	9
I.6.3.2. Demande biologique en oxygène (DBO).....	10
I.7. Modes de pollution.....	10
I.7.1. Pollution ponctuelle.....	10
I.7.2. Pollution diffuse.....	10
I.7.3. Pollution permanente.....	10
I.7.4. Pollution périodique.....	10
I.7.5. Pollution accidentelle ou aigue.....	10
I.8. Conséquences de la pollution de l'eau.....	10
I.9. Pollution des eaux par les colorants.....	11
I.10. Conclusion.....	11

## ***Chapitre II : Généralité sur les colorants***

II.1. Introduction.....	12
II.2. Historique des colorants.....	12
II.3. Définition des colorants.....	12
II.4. Famille des colorants.....	14
II.4.1. Colorants naturels.....	14
II.4.2. Les colorants synthétiques.....	14
II.5. Classification des colorants.....	14
II.5.1. Classification selon la constitution chimique.....	14
II.5.1.1. Colorants azoïques.....	15
II.5.1.2. Colorants indigoïdes.....	15
II.5.1.3. Colorants anthraquinoniques.....	16
II.5.1.4. Colorants phtalocyanines.....	16

---

II.5.1.5. Colorants xanthines .....	16
II.5.1.6. Colorants nitrés et nitrosés.....	17
II.5.2. Classification tinctoriale .....	17
II.5.2.1. Colorants acides ou anioniques.....	17
II.5.2.2. Colorants basiques ou cationiques .....	18
II.5.2.3. Colorants de cuve.....	18
II.5.2.4. Colorants directs .....	19
II.5.2.5. Colorants à mordants.....	19
II.5.2.6. Colorants dispersés.....	20
II.6. Toxicité des colorants synthétiques .....	20
II.6.1. Toxicité des colorants azoïques.....	21
II.6.2. Toxicité des colorants triphénylméthanés.....	21
II.6.3. Toxicité des colorants indigoïdes .....	22
II.6.4. Toxicité des colorants xanthènes.....	22
II.7. Aspect toxicologique.....	22
II.7.1. Toxicité sur la santé humaine .....	22
II.7.2. Toxicité sur les milieux aquatiques .....	23
II.7.3. Toxicité sur les poissons .....	23
II.8. Application des colorants .....	23
II.9. Rôle des colorants .....	24
II. 10. Conclusion .....	25

### ***Chapitre III : Procédés de Traitement des Effluents Liquides et Phénomène d'Adsorption***

III.1. Introduction .....	26
III.2. Procèdes de traitement des effluents liquides.....	26
III.2.1. Procèdes Physique.....	26
III.2.1.1. Filtration sur membrane .....	26
III.2.1.2. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation.....	26
III.2.1.3. Adsorption .....	27
III.2.2. Procèdes chimiques .....	27
III.2.2.1. Procédés d'oxydation Avancée.....	28
III.2.3. Procèdes Biologique .....	28
III.2.3.1. Traitement aérobie .....	28
III.2.3.2. Traitement anaérobie.....	28

---

III.3. Généralité sur le phénomène d'adsorption en phase liquide .....	28
III.3.1. Historique.....	28
III.3.2. Définition générale de l'adsorption .....	29
III.3.3. Types d'adsorption .....	29
III.3.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) .....	29
III.3.3.2. Adsorption physique (ou physisorption) .....	29
III.3.4. Applications .....	30
III.3.5. Mécanismes de transport .....	30
III.3.5.1. Transfert de matière externe (résistance de surface).....	30
III.3.5.2. Transfert de matière interne (macroporeux).....	30
III.3.5.3. Transfert de matière interne (microporeux) .....	30
III.3.5.4. Cinétique d'adsorption intrinsèque .....	31
III.3.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption .....	31
III.3.6.1. Nature de l'adsorbant .....	31
III.3.6.2. Nature de l'adsorbat .....	31
III.3.6.3. Température.....	31
III.3.6.4. Surface spécifique.....	32
III.3.6.5. pH du milieu .....	32
III.3.6.6. Effet de la concentration.....	32
III.3.6.7. Effet de l'agitation .....	32
III.3.7. Isotherme d'adsorption .....	32
III.3.7.1. Définition de l'isotherme .....	32
III.3.7.2. Classification des isothermes .....	32
III.3.7.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	34
III.3.8. Adsorbants .....	37
III.3.8.1. Principaux types d'adsorbants .....	38
III.3.9. Technique d'adsorption en phase liquide .....	39
III.3.9.1. Adsorption en colonne .....	39
III.3.9.2. Adsorption en lot (ou batch).....	41
III.4. Conclusion.....	41

#### ***Chapitre IV : Matériels et méthodes expérimentales***

IV.1. Introduction.....	42
IV.2. Colorant choisi .....	42
IV.2.1. Caractéristiques physiques et chimiques du colorant Vert A diazo .....	42

IV.2.2. Utilisations .....	43
IV.3. Adsorbant choisi.....	43
IV.3.1. Généralité sur les écailles de la pomme de pin.....	44
IV.3.1.1. Caractéristiques physiques .....	44
IV.3.1.2. Caractéristiques chimiques.....	44
IV.3.1.3. Utilisations traditionnelles et modernes.....	45
IV.3.1.4. Utilisation comme adsorbant.....	45
IV.3.1.5. Avantages de l'utilisation des écailles de pomme de pin comme adsorbant .....	45
IV.3.2. Préparation de notre adsorbant .....	46
IV.3.3. Travaux relatifs à l'utilisation de pomme de pin comme adsorbant .....	47
IV.4. Matériels utilisés.....	48
IV.5. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	49
IV.5.1. Spectre d'absorbance du colorant Vert A diazo .....	50
IV.6. Courbe d'étalonnage .....	50
IV.7. Procédure expérimentale du processus d'adsorption en lit fixe .....	51
IV.7.1. Présentation du montage expérimental.....	51
IV.7.2. Procédure expérimentale .....	52
IV.8. Expériences réalisées au cours de cette étude .....	52
IV.8.1. Détermination du pH au point de charge zéro ( $pH_{pzc}$ ).....	53
IV.8.2. Isothermes d'adsorption .....	53
IV.8.3. Etude l'influence de certains paramètres opératoires sur la courbe de percée .....	54
IV.8.3.1. Effet du débit .....	54
IV.8.3.2. Effet du pH de la solution .....	55
IV.8.3.3. Effet de la hauteur de la colonne .....	55
IV.8.3.4 Effet du diamètre de la colonne.....	55
IV.9. Conclusion .....	56

### ***Chapitre IV : Résultats et discussions***

V.1. Introduction .....	57
V.2. Détermination du pH au point de charge zéro.....	57
V.3. Détermination de la courbe de percée.....	58
V.4. Détermination de l'isotherme d'adsorption.....	59
V.5. Effet des conditions opératoires sur les courbes de percée .....	60

V.5.1. Effet du débit de la solution .....	60
V.5.2. Effet de la concentration initiale .....	62
V.5.3. Effet de la hauteur de la colonne .....	64
V.5. 4. Effet du pH de la solution .....	65
V.5. 5. Effet de diamètre de la colonne.....	67
V.6. Modélisation de l'isotherme .....	69
V.6.1. Modèle de Freundlich.....	69
V.6.2. Modèle de Langmuir .....	69
V.6.3. Modèle de Temkin.....	71
V.6.4. Modèle d'Elovich.....	72
V.6.5. Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	72
Conclusion générale.....	75



***Introduction Générale***

## **Introduction générale**

L'eau est une ressource fondamentale et irremplaçable pour la vie sur Terre. Elle est essentielle aux processus biologiques et soutient la survie des plantes, des animaux et des humains. Elle joue un rôle crucial dans la régulation climatique, le cycle des nutriments et le maintien des écosystèmes aquatiques et terrestres. Elle est également vitale pour l'agriculture, l'industrie et les activités domestiques, constituant un élément clé de l'économie mondiale. La qualité de l'eau est primordiale pour la santé publique, car elle doit être propre et exempte de contaminants pour prévenir les maladies et assurer une vie saine.

Cependant, la pollution de l'eau est un problème mondial croissant, causé par divers contaminants tels que les métaux lourds, les produits chimiques organiques et les colorants. Parmi ces contaminants, les colorants industriels sont particulièrement préoccupants. Ils peuvent être toxiques, cancérigènes et résistants à la dégradation biologique, ce qui les rend persistants dans l'environnement. Leur présence altère non seulement la qualité de l'eau, la rendant impropre à la consommation, mais affecte également les écosystèmes aquatiques en perturbant la photosynthèse des plantes et en étant nocifs pour les organismes aquatiques.

Les colorants proviennent principalement des industries textiles, alimentaires, cosmétiques et du tannage. L'industrie du tannage, qui transforme les peaux animales en cuir, est l'une des principales sources de rejets de colorants dans l'eau. Les processus de teinture et de finition du cuir utilisent une variété de colorants synthétiques qui, s'ils ne sont pas correctement traités, sont déversés dans les systèmes d'eau locaux. Ces colorants contribuent ainsi de manière significative à la pollution des cours d'eau et des nappes phréatiques. La gestion et la réduction de la pollution par ces effluents colorés sont essentielles pour protéger les ressources en eau et maintenir des écosystèmes sains.

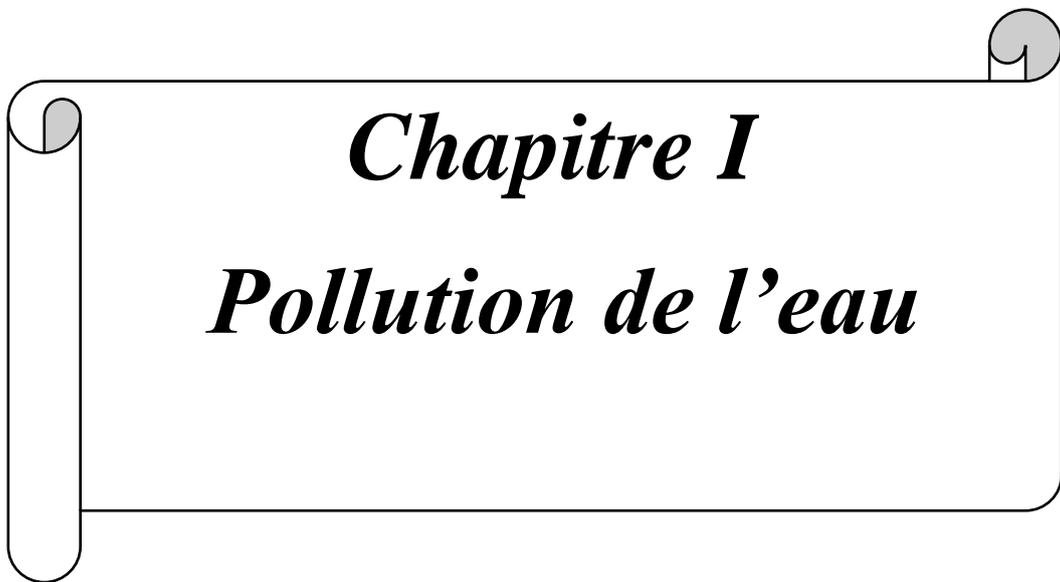
Pour traiter les effluents colorés, diverses méthodes sont employées, notamment la coagulation-floculation, l'oxydation chimique, la filtration membranaire et l'adsorption. Parmi ces techniques, l'adsorption se distingue par son efficacité et sa simplicité de mise en œuvre. L'adsorption utilise des matériaux poreux pour capturer et retenir les molécules de colorants présentes dans l'eau. Les adsorbants utilisés peuvent être synthétiques, comme le charbon actif et les résines échangeuses d'ions, ou naturels, tels que les zéolithes et les écorces d'arbres. Les adsorbants naturels sont particulièrement attrayants en raison de leur faible coût, leur abondance et leur caractère écologique. Par exemple, les écailles de pommes de pin, riches en

fibres lignocellulosiques, offrent une grande surface spécifique et de nombreux sites actifs pour l'adsorption des colorants. L'utilisation d'adsorbants naturels est une solution durable et respectueuse de l'environnement, permettant de réduire efficacement la concentration de colorants dans les effluents tout en valorisant des déchets biologiques.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination du colorant Vert A diazo, couramment utilisé dans l'industrie du tannage, par les écailles de pommes de pin. Plus spécifiquement, cette étude vise à évaluer les paramètres clés des courbes de percée, notamment le temps de percée, le temps de séjour, la capacité d'adsorption, le rendement et la zone de transfert de masse.

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- Après une introduction générale, qui pose la problématique et expose l'objectif de ce travail, le premier chapitre propose une exploration approfondie de divers aspects liés à la pollution de l'eau, allant de sa définition jusqu'à ses effets sur la santé humaine et l'environnement.
- Le deuxième chapitre nous permet de parcourir un voyage à travers l'histoire des colorants, en explorant leur définition, leurs différentes familles et leurs applications, tout en abordant également des aspects cruciaux tels que leur toxicité et leur impact sur notre environnement.
- Le troisième chapitre vise à fournir une compréhension approfondie de l'adsorption en phase liquide et de ses applications pratiques dans le domaine du traitement des effluents liquides, en mettant en avant les concepts clés de l'adsorption en colonne.
- Le quatrième chapitre présente en détail les matériaux utilisés, le colorant choisi, l'adsorbant sélectionné, les travaux relatifs à l'utilisation des écailles de pomme de pin comme adsorbant, ainsi que la procédure expérimentale du processus d'adsorption en lit fixe.
- Tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ont été regroupés et détaillés dans le cinquième chapitre, qui constitue la partie cruciale de ce mémoire.
- En dernier lieu, nous clôturons cette étude par une conclusion générale.



***Chapitre I***

***Pollution de l'eau***

## *Chapitre I*

### *Pollution de l'eau*

#### **I.1. Introduction**

La pollution de l'eau est l'un des défis environnementaux les plus pressants de notre époque, ayant des implications profondes pour la santé humaine, la biodiversité et la durabilité des écosystèmes aquatiques. Pour mieux appréhender ce phénomène complexe, ce chapitre propose une exploration approfondie de divers aspects liés à la pollution de l'eau, depuis sa définition jusqu'à ses conséquences dévastatrices.

Nous commencerons par définir précisément ce que nous entendons par "pollution", en mettant en lumière ses diverses manifestations et ses effets sur les environnements aquatiques.

Une attention particulière sera accordée aux polluants présents dans l'eau, ces substances nocives qui altèrent la qualité et la pureté des ressources hydriques essentielles à la vie. Nous examinerons en détail leur origine et leurs impacts sur la santé humaine et la biodiversité.

Par la suite, nous aborderons la classification des termes couramment utilisés dans le domaine de la pollution de l'eau, offrant ainsi une clarté terminologique essentielle à toute discussion sérieuse sur le sujet. De plus, nous explorerons les paramètres de mesure de la pollution, indispensables pour évaluer et surveiller l'état de nos ressources en eau et guider les actions de protection et de restauration.

Une partie importante de ce chapitre sera consacrée à l'examen des modes de pollution de l'eau, en identifiant les sources et les voies de contamination qui menacent la qualité des eaux douces et marines à travers le monde. Nous étudierons également les conséquences désastreuses de la pollution de l'eau, tant sur les écosystèmes aquatiques que sur les communautés humaines qui dépendent de ces ressources vitales.

Enfin, nous aborderons un aspect spécifique de la pollution de l'eau, à savoir la pollution par les colorants, en explorant ses causes et ses impacts.

#### **I.2. Définition de la pollution**

Le terme de pollution recouvre bien des acceptions et qualifie une multitude d'actions qui dégradent l'environnement. La définition la plus précise du terme de pollution a été donnée par le premier rapport du conseil sur la qualité de l'environnement de la Maison Blanche en 1965 : « *La pollution est une modification défavorable du milieu naturel, qui*

*apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités réactives du milieu »[1].*

### **I.3. Différents types de pollution**

La pollution est l'introduction de substances étrangères nocives dans un écosystème de manière directe ou indirecte, provoquant sa dégradation physique et chimique. Il existe trois grands types de pollution : la pollution de l'eau, des sols et de l'air [2].

#### **I.3.1. Pollution des eaux**

L'eau est le vecteur choisi par l'homme pour éliminer la plupart de ses déchets. Les différentes applications de l'eau par l'homme donnent lieu à la formation des eaux usées, présentes à différentes concentrations. D'autre part, presque tous les processus industriels et artisanaux consomment de l'eau et rejettent des eaux résiduaires [2].

Donc, on appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains. Cette modification peut être causée par l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère [2]. Dans cette étude, nous nous intéresserons à ce type de pollution.

#### **I.3.2. Pollution des sols**

La dégradation du sol peut être considérée comme l'accumulation de plusieurs effets provoqués par les polluants d'origine humaine sur les différentes transformations physiques, chimiques et biologiques se déroulant dans le sol [3]. De nombreuses substances sont absorbées par les plantes et, dans certaines conditions, sont tellement accumulées qu'elles peuvent causer des dommages chez les animaux et les humains à travers la chaîne alimentaire.

#### **I.3.3. Pollution de l'air**

La pollution de l'air désigne l'ensemble des émissions de composés toxiques libérés par l'activité humaine dans l'atmosphère, ainsi que des substances malodorantes qui, bien qu'elles ne soient pas immédiatement dangereuses pour les organismes vivants, ont un impact perturbateur sur l'environnement [4].

### **I.4. Polluants présents dans l'eau**

Divers types de polluants sont présents dans l'eau, parmi lesquels on trouve :

#### **I.4.1. Sels minéraux**

Ils représentent à la fois, par les masses mises en cause et par leurs effets biologiques, des

polluants majeurs. Ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages industriels si leur concentration est importante [5].

#### **I.4.2. Acides et les alcalins**

Déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique. Il est généralement admis que pour la survie des poissons, le pH doit se situer dans une fourchette comprise entre 4.5 et 9.5. Le fonctionnement d'une station d'épuration est également perturbé par la présence de ces polluants [4].

#### **I.4.3. Matières en suspension (MES)**

Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les matières en suspension (MES) confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond. Elles diminuent la luminosité dans l'eau, ce qui freine la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [5].

#### **I.4.4. Matières organiques (MO)**

Ce sont tous des déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires. Contrairement aux matières en suspension (MES), ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Ils se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement privé d'oxygène, les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), qu'ils réduisent en sulfure en se dégageant sous forme de sulfure d'hydrogène et en engendrant une odeur d'œufs pourris [4].

#### **I.4.5. Matières inhibitrices (MI)**

Elles s'avèrent toxiques pour les daphnies (zooplancton). On y trouve des métaux ou métalloïdes (mercure, plomb), des pesticides, notamment les organochlorés (lindane), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les matières inhibitrices (MI) présentent des risques d'effets toxiques immédiats ou différés par accumulation dans les chaînes alimentaires et des risques d'effets cancérogènes [4].

#### **I.4.6. Déchets solides divers**

Ce sont des objets divers d'origines variées, posant des problèmes esthétiques (rejets dans les rivières et sur les plages) et de gêne (avarie pour les engins de pêche) et pouvant, en se déposant sur les fonds, causer des préjudices à la faune et à la flore aquatiques [4].

#### **I.4.7. Détergents synthétiques**

Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. Ils présentent plusieurs inconvénients, tels que la formation de mousse sur les rivières, qui apparaît à partir de 0.3 à 1 mg/L. Leur dégradation par les bactéries peut conduire à la formation de molécules non moussantes et non biodégradables, qui peuvent s'accumuler dans les organismes. De même, le goût de savon peut apparaître à des doses très faibles (quelques µg/L) [5].

#### **I.4.8. Matières colorantes**

Leur déversement dans le milieu aquatique, même à de très faibles concentrations, a un grand impact. Elles modifient la transparence et la luminosité du milieu. L'action chlorophyllienne est ralentie, la production d'oxygène est réduite et il y a une tendance à l'installation de conditions anaérobies [6].

### **I.5. Classification des termes concernant la pollution**

Divers critères ont été utilisés pour classer la pollution, parmi lesquels on trouve : l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...).....

#### **I.5.1. Classification selon le type de polluant**

Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

##### **I.5.1.1. Pollution physique**

On parle de ce type de pollution lorsque le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Il regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [7].

##### **I.5.1.2. Pollution chimique**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités des substances chimiques dont certaines sont non dégradables [8].

**Tableau I.1** : Classification des différents types de pollution chimique.

Type de pollution chimique	Nature	Sources ou agent causal
Fertilisants	Nitrates, phosphates	Agriculture, lessives
Métaux et métalloïdes	Mercure, cadmium, plomb Aluminium, arsenic	Industries, agriculture, pluies acides, combustion
Pesticides	Insecticides, herbicides, fongicides	Agricultures, industries
Organochlorés	Polychlorobiphényles(PCB), solvants	Industries
Composés organiques de synthèse	Nombreuses molécules	Industries
Détergents	Agents tensio-actifs	Effluents domestiques
Hydrocarbures	Pétrole et ses dérivés	Industrie pétrolière, transport

**I.5.1.3. Pollution biologique**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.) [9].

**I.5.1.4. Pollution thermique**

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries...) ont une température de l'ordre de 70 à 80°C. Cette température diminue jusqu'à 40 à 45°C lorsqu'elles entrent en contact avec les eaux des milieux aquatiques, entraînant un réchauffement de l'eau qui influe sur la solubilité de l'oxygène [10].

**I.5.1.5. Pollution radioactive**

Cette forme de pollution est causée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets provenant de l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ses formes (installations et centrales d'exploitation de mines d'uranium, traitement des déchets radioactifs). Les éléments radioactifs se fixent dans les molécules des organismes vivants. Plus on monte dans la chaîne alimentaire, plus les organismes sont sensibles aux rayonnements [10].

**I.5.2. Classification selon l'origine de la pollution**

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, pollution urbaine, pollution agricole et pollution industrielle [11].

**I.5.2.1. Pollution domestique**

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.) [12].

**I.5.2.2. Pollution urbaine**

La pollution urbaine de l'eau est principalement due aux eaux provenant des habitations, des commerces et des industries de l'agglomération. Les polluants urbains comprennent les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif ainsi que tous les produits dont les habitants d'une agglomération se débarrassent, y compris les rejets industriels émis par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité. L'expression « tout-à-l'égout » résume bien cette diversité, incluant les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [12].

**I.5.2.3. Pollution agricole**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, ainsi que des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs, ce qui permet d'augmenter les rendements. Cependant, le lessivage de ces produits phytosanitaires entraîne la contamination des eaux. De plus, ces pesticides ne sont pas biodégradables [9].

**I.5.2.4. Pollution industrielle**

Le développement rapide des techniques industrielles modernes a entraîné une pollution considérable. En effet, celle-ci est devenue plus importante, plus variée et plus insidieuse. Face à la grande diversité de ces rejets, une enquête spécifique à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc essentiel d'avoir une connaissance approfondie des procédés de fabrication ainsi que du circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des modifications indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très nuisibles. À cet égard, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie du tannage occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte [13].

**I.6. Paramètres de mesure de la pollution**

L'estimation de la pollution industrielle est un problème complexe et délicat qui nécessite des dosages et des tests de différents paramètres afin de caractériser de manière

globale et pertinente le niveau de pollution présent dans les effluents. Parmi ces paramètres, on cite les plus importants :

### **I.6.1. Paramètres organoleptiques**

#### **I.6.1.1. Couleur**

La couleur de l'eau est un indicateur de la présence de matières organiques dissoutes, de matières en suspension (MES), de fer ferrique précipité sous forme d'hydroxyde colloïdal, de fer ferreux lié à des complexes organiques et de divers colloïdes [14].

#### **I.6.1.2. Odeur**

Toute odeur est un signe de pollution, généralement causée par la présence de matières organiques en décomposition [15].

### **I.6.2. Paramètres physiques**

#### **I.6.2.1. Température**

La température de l'eau joue un rôle important dans la solubilité des sels et notamment des gaz, tels que l'oxygène (O<sub>2</sub>), dans l'eau. De plus, elle influence la détermination du pH et la vitesse des réactions chimiques. La température agit également en tant que facteur physiologique sur le métabolisme et la croissance des microorganismes vivant dans l'eau [16].

#### **I.6.2.2. Potentiel d'hydrogène**

Le potentiel d'hydrogène, ou pH, caractérise de nombreux équilibres physico-chimiques. Le pH influence la croissance des microorganismes présents dans l'eau, leur plage de croissance étant généralement comprise entre 5 et 9 [8].

#### **I.6.2.3. Matières en suspension**

Ce paramètre, exprimé en mg/L, correspond à la pollution insoluble particulaire, c'est-à-dire l'ensemble des particules solides transportées par les eaux résiduaires industrielles (ERI). Il est mesuré par pesée après filtration ou centrifugation, suivie d'un séchage à 105°C. Les procédés de séparation par filtration utilisent soit des disques en fibres de verre, soit des couches d'amiante. La méthode de centrifugation est particulièrement adaptée lorsque les méthodes de filtration ne peuvent pas être appliquées en raison d'un risque élevé de colmatage des filtres [8].

### **I.6.3. Paramètres chimiques**

#### **I.6.3.1. Demande chimique en oxygène**

La demande chimique en oxygène (DCO) est une mesure globale de tout ce qui peut consommer de l'oxygène dans l'eau, incluant les sels minéraux et les composés organiques. Elle est plus facile et rapide à mesurer comparée à la demande biologique en oxygène sur 5

jours (DBO<sub>5</sub>) et offre une meilleure reproductibilité. En raison de ces avantages, elle est systématiquement utilisée pour évaluer la qualité d'un effluent [17].

### **I.6.3.2. Demande biologique en oxygène (DBO)**

Elle représente la quantité d'oxygène requise pour la destruction ou la dégradation des matières organiques par les microorganismes présents dans le milieu [18].

## **I.7. Modes de pollution**

### **I.7.1. Pollution ponctuelle**

Les pollutions ponctuelles peuvent intervenir lors des étapes de manipulation des produits phytosanitaires, principalement pendant le remplissage du pulvérisateur et après le traitement, lors du lavage de la cuve [18].

### **I.7.2. Pollution diffuse**

Les sources de pollution diffuse ont souvent peu d'impacts sur l'environnementale, À ce jour, les activités agricoles sont largement reconnues comme étant responsables de la majeure partie de la génération des charges polluantes diffuses [7].

### **I.7.3. Pollution permanente**

Ce type de pollution est la plus répandue, il s'agit des rejets domestiques de grande agglomération [19].

### **I.7.4. Pollution périodique**

La pollution périodique est une forme de pollution qui apparaît de manière périodique en raison de l'augmentation des rejets liés au tourisme et aux crues [20].

### **I.7.5. Pollution accidentelle ou aigue**

Elle est due au déversement accidentel de produits toxiques d'origine industrielle, agricole ou au lessivage des sols urbains [19].

## **I.8. Conséquences de la pollution de l'eau**

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en plusieurs catégories principales : sanitaires, écologiques, esthétiques, agricoles et industrielles. Les conséquences sanitaires d'une pollution varient dans le temps car il ne s'agit pas toujours de problèmes de toxicité immédiate et elles dépendent de l'usage de l'eau. Par exemple, la pollution d'une nappe phréatique non exploitée n'a aucune conséquence sanitaire immédiate, mais peut en avoir à long terme si cette eau est utilisée pour l'alimentation en eau potable (AEP) [21].

Elle peut être causée par l'ingestion de poissons contaminés, le simple contact avec le milieu aquatique (comme dans le cas de nombreux parasites) ou la consommation de plantes qui ont absorbé des substances toxiques présentes dans l'eau, ce qui peut entraîner des maladies digestives ainsi que des atteintes au foie et aux reins. Cette toxicité peut également

être mortelle en cas de dépassement des doses létales. Dans les pays en développement, où les populations n'ont souvent pas d'autre choix que d'utiliser de l'eau de qualité hygiénique médiocre, les conséquences pour la santé peuvent être dramatiques. En effet, selon l'OMS, les maladies d'origine hydrique sont responsables de la mort de plusieurs milliers d'enfants chaque année [22].

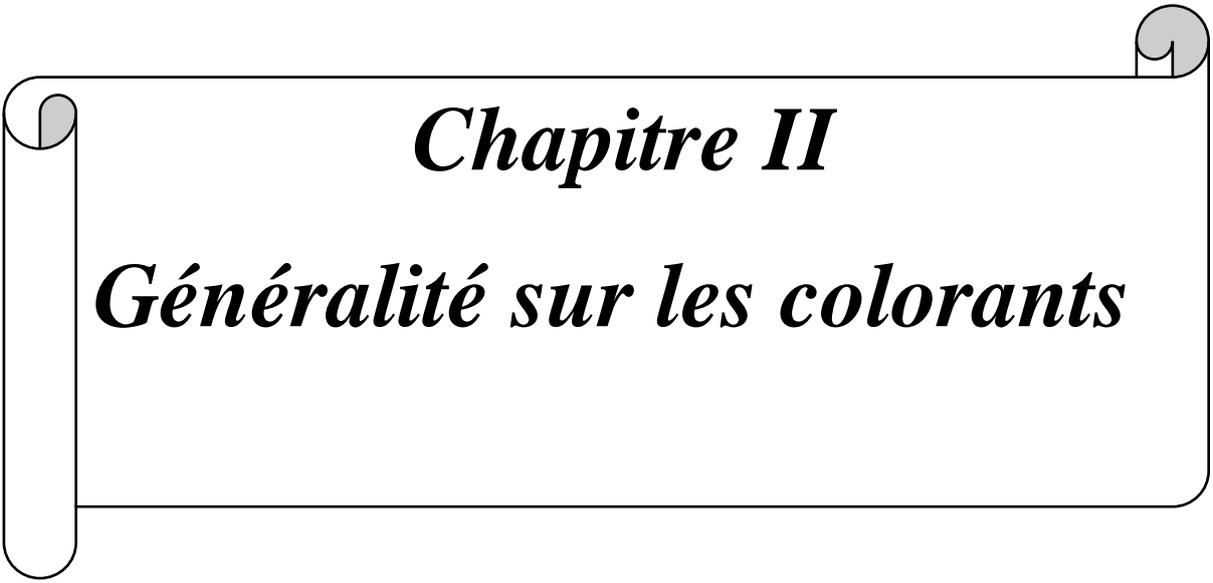
Les conséquences de la pollution de l'eau ne se limitent pas aux impacts sanitaires néfastes, mais touchent également l'ensemble du biotope, qu'il s'agisse de la faune ou de la flore. Cela se manifeste par la réduction des possibilités d'exploitation du milieu (comme la pêche, l'aquaculture, le tourisme, etc.), le dépérissement des forêts, la perturbation de l'image d'un milieu (par exemple, la présence de bouteilles en plastique), les changements de texture du sol (comme la formation de complexes argilo-humiques), la modification de la flore bactérienne et des cultures, ainsi que la contamination du bétail par l'utilisation d'eaux non traitées. Enfin, le développement industriel peut être stoppé ou retardé par la pollution de l'eau, qui est utilisée en quantités très importantes [21].

### **I.9. Pollution des eaux par les colorants**

La présence généralisée de colorants de synthèse dans les eaux usées des industries du papier, du textile, du tannage et de l'alimentation entraîne une importante contamination de l'environnement. Plusieurs études ont rapporté que 10 à 12 % des colorants sont perdus dans les effluents industriels lors des opérations de synthèse et de traitement, et ils se retrouvent dans le milieu aquatique naturel. Ces eaux résiduaires contiennent des pigments non biodégradables, hautement toxiques pour les organismes vivants et présentent une coloration intense et clairement visible dans l'eau, même à des concentrations de l'ordre de ppm [23].

### **I.10. Conclusion**

En conclusion, ce chapitre met en lumière l'urgence de la crise de la pollution de l'eau et souligne l'importance cruciale de prendre des mesures décisives pour préserver nos écosystèmes aquatiques. En unissant nos efforts à travers des politiques, des pratiques et des actions individuelles, nous pouvons inverser la tendance de dégradation de nos ressources en eau, ouvrant ainsi la voie à un avenir où l'eau reste une source de vie et de prospérité pour tous.



***Chapitre II***  
***Généralité sur les colorants***

## *Chapitre II*

### *Généralité sur les colorants*

#### **II.1. Introduction**

Les colorants ont une histoire riche et diversifiée, jouant un rôle essentiel dans de nombreux aspects de notre vie quotidienne. Depuis les temps anciens jusqu'à nos jours, leur utilisation a été omniprésente dans divers domaines, de l'art à l'industrie, en passant par la médecine et la cosmétique.

Ce chapitre explore l'évolution et la diversité des colorants en examinant leur histoire, leur définition, leur classification et leur application, tout en abordant également des aspects cruciaux tels que leur toxicité et leur impact sur notre environnement

#### **II.2. Historique des colorants**

Les colorants jouent un rôle important dans notre vie quotidienne. Leur utilisation remonte à la préhistoire, et ils peuvent avoir des origines naturelles, animales, végétales, voire être extraits de minéraux. L'histoire des colorants remonte à l'Antiquité, où les Égyptiens ont synthétisé des colorants à partir de minéraux.

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à des découvertes majeures, telles que celle de la mauvéine (aniline, un colorant basique) par William Henry Perkin en 1856, et celle de la fuchsine par Verguin en 1858. Au début du XXe siècle, les colorants étaient largement utilisés dans la peinture, la teinture du papier et des vêtements. À cette époque, les colorants synthétiques ont presque entièrement remplacé les colorants naturels [24].

#### **II.3. Définition des colorants**

Les colorants sont des composés colorés possédant une partie chromophore et des groupements chimiques permettant d'interagir soit avec la fibre (groupements « réactifs »), soit avec leur milieu solvant (groupements solubilisants ou dispersants). Les colorants sont donc soit solubles, soit dispersibles dans un liquide (généralement de l'eau). Ils ont la capacité de se fixer sur un matériau fibreux par différents types de liaisons (covalentes, ioniques, hydrogène, ou de Van der Waals) ou simplement par incorporation en masse dans des matériaux de type thermoplastique (pigments colorés incorporés dans la structure du polymère lors de sa fabrication) [25].

Les colorants sont généralement constitués d'une combinaison de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées telles que les cycles

benzéniques, l'anthracène, le Pérylène, etc. Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'intensifie, élargissant ainsi le système conjugué. Ce phénomène entraîne une diminution de l'énergie des liaisons et une augmentation de l'activité des électrons  $\pi$  (ou  $n$ ), conduisant à un déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées. De même, l'ajout d'un groupe auxochrome donneur d'électrons sur un système aromatique conjugué renforce cette conjugaison, augmentant ainsi l'absorption à des longueurs d'onde plus élevées et produisant des couleurs plus foncées [26].

Le chromophore est défini comme un groupe d'atomes comprenant généralement le nitro ( $-\text{NO}_2$ ), le diazo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), le nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), le thiocarbonyl ( $-\text{C}=\text{S}$ ), le carbonyle ( $-\text{C}=\text{O}$ ), ainsi que les alcènes ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). Les auxochromes, tels que les groupes acides ( $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{OH}$ ) ou basiques ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ), jouent un rôle crucial dans la stabilisation de la couleur. Les autres atomes de la molécule forment la matrice, complétant ainsi la composition du colorant. Un résumé des chromophores et auxochromes usuels est présenté dans le tableau II.1, soulignant l'importance de ces composants dans la coloration des substances [26].

En effet, les matières colorantes se distinguent par leur capacité à absorber sélectivement le rayonnement lumineux dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm). Lorsque la lumière blanche interagit avec un colorant, certains atomes de chromophore absorbent sélectivement l'énergie, convertissant ainsi la lumière blanche en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion par le corps humain. Cette capacité sélective d'absorption définit la couleur perçue par l'observateur, illustrant le lien entre la composition chimique des colorants et leur apparence visuelle [27].

**Tableau II.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [28].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ )	Amino ( $-\text{NH}_2$ )
Nitroso ( $-\text{N}=\text{OH}$ )	Méthylamino ( $-\text{NHCH}_3$ )
Carbonyle ( $>\text{C}=\text{O}$ )	Diméthylamino ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
Vinyle ( $-\text{C}=\text{CH}_2-$ ) ou méthine ( $>\text{C}=\text{}$ )	Hydroxyle ( $-\text{HO}$ )
Nitro ( $-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$ )	Alkoxy ( $-\text{OR}$ )
Thiocarbonyle ( $>\text{C}=\text{S}$ )	

## II.4. Famille des colorants

### II.4.1. Colorants naturels

Depuis l'Antiquité, les colorants naturels ont été les premiers à être utilisés . Ils sont généralement dérivés de plantes telles que la garance, la noix, le lichen et les pastels, d'animaux comme le murex ou la cochenille, de minéraux tels que le lapis-lazuli et la turquoise, ou encore de fruits comme les mûres. Ces colorants naturels étaient largement employés il y a environ 4000 ans, principalement dans l'art. Parmi les premiers colorants utilisés, l'indigo provenait d'une plante appelée indigo indien .

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a considérablement diminué. En raison de leur coût élevé, ils sont rarement utilisés dans l'industrie textile, du cuir et du papier, et sont réservés à des traitements spéciaux. Toutefois, ils restent très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques, où des réglementations plus strictes sont en place [29].

### II.4.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent largement le marché actuel, principalement en raison de leur capacité à être précisément adaptés à leur usage spécifique [10]. Ces composés sont généralement issus de matières premières telles que le benzène, provenant de la distillation de la houille. À travers une série de processus chimiques, ces matières premières sont transformées en intermédiaires où un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des éléments ou des groupes spécifiques. Ces intermédiaires sont ensuite utilisés dans la production des colorants finaux [30].

Les colorants synthétiques sont de plus en plus répandus dans les industries de la coloration et des textiles, en raison de leur synthèse relativement aisée, de leur production rapide et de la variété de couleurs qu'ils offrent par rapport aux colorants naturels. Cette popularité croissante souligne l'importance de ces produits dans divers secteurs industriels, où la précision, la rapidité et la diversité des couleurs sont des critères essentiels.

## II.5. Classification des colorants

Les colorants présentent une structure diverse et sont classifiés de plusieurs manières, notamment selon leur constitution chimique, leur capacité à teindre et leur utilisation technique [31].

### II.5.1. Classification selon la constitution chimique

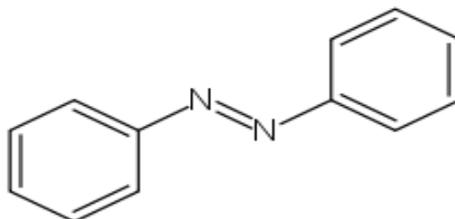
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

### II.5.1.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque reliant deux noyaux benzéniques au sein de la molécule. Les colorants azoïques insolubles sont utilisés en teinturerie pour la teinture des fibres cellulosiques sous toutes leurs formes. Plusieurs pigments azoïques, tels que l'orange dinitroaniline, l'orange ortho-nitroaniline et les pigments orange 1, 2, et 5, possèdent des propriétés mutagènes et cancérigènes.

L'exposition aux colorants azoïques de type benzidine est traditionnellement associée au cancer de la vessie. Par conséquent, la production de colorants azoïques de type benzidine a été arrêtée dans les années 1980 dans les pays industrialisés de l'Ouest.

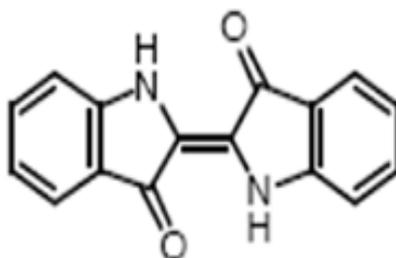
Certains colorants azoïques se dégradent sous des conditions réductrices, libérant des amines aromatiques. La production et la vente de biens de consommation contenant certaines amines aromatiques ont été prohibées dans l'Union Européenne en septembre 2003. Étant donné que seulement un nombre restreint de colorants contenaient ces amines, peu de produits ont été réellement affectés par cette mesure [32].



*Figure II.1* : Exemple d'un colorant Azoïque [33] :

### II.5.1.2. Colorants indigoïdes

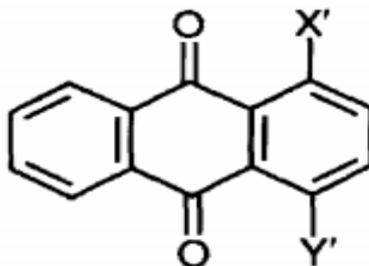
Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, additifs dans l'industrie pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux [34].



*Figure II.2*: Structure d'un colorant indigoïde [35].

### II.5.1.3. Colorants anthraquinoniques

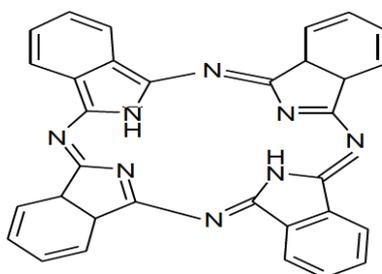
Cependant, une teinture uniforme est plus facilement obtenue avec les colorants anthraquinoniques en raison de leur taille moléculaire plus réduite. Par conséquent, ce type de colorants est mieux adapté pour teindre en nuances claires, tandis que les colorants azoïques, ayant une taille moléculaire plus importante et étant moins coûteux, conviennent mieux pour obtenir des nuances foncées [29].



*Figure II.3:* Structure de l'anthraquinoniques [36].

#### II.5.1.4. Colorants phtalocyanines

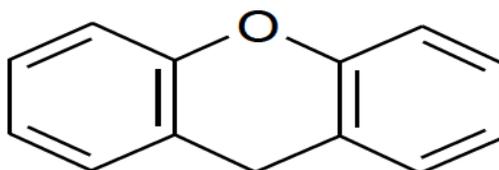
Les colorants de type phtalocyanines présentent une structure complexe avec un atome métallique central. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [37].



*Figure II.4:* Structure de la phtalocyanine [37].

#### II.5.1.5. Colorants xanthines

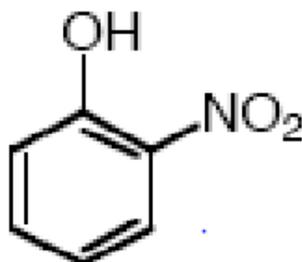
Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques composés d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille se distinguent par leur fluorescence intense. Ils sont employés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et pour l'impression [37].



*Figure II.5:* Structure de la xanthine [37].

### II.5.1.6. Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont encore utilisés aujourd'hui en raison de leur prix très modéré, lié à la simplicité de leur structure moléculaire, caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [23].



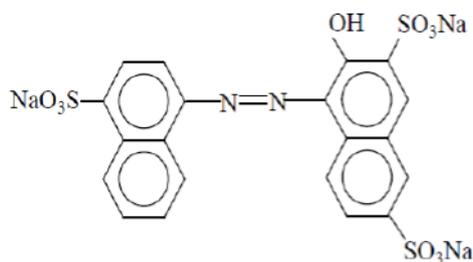
*Figure II.6* : Exemple de colorant nitré [23].

### II.5.2. 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 la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [38].

#### II.5.2.1. Colorants acides ou anioniques

Ils sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) dans un bain légèrement acide. L'affinité entre le colorant et la fibre résulte des liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amine des fibres textiles [23].



*Figure II.7*: Structure d'un colorant acide [23].

### II.5.2.2. Colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se forment entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Bien qu'ils aient été quelque peu délaissés dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont connu un regain d'intérêt avec l'avènement des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent d'obtenir des nuances très vives et résistantes. Les colorants cationiques, anciennement nommés colorants basiques, sont des colorants solubles utilisés en teinturerie pour teindre la laine en coloris pastel (bébé). Ils sont également parfois utilisés sur le coton, ainsi que sur certains types de polyamides et de polyester modifiés [39].

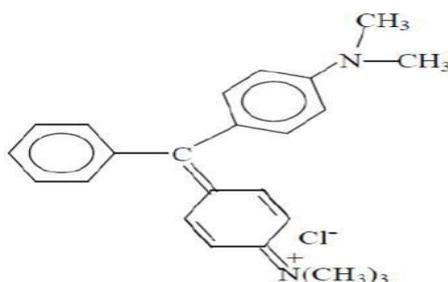


Figure II.8: Structure d'un colorant basique [39].

### II.5.2.3. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont utilisés en teinturerie sur fibres cellulosiques et fibres animales, et dans quelques rares cas, ils peuvent également être appliqués sur des fibres synthétiques. Ce sont des colorants insolubles qui sont rendus solubles grâce à des agents réducteurs en milieu fortement alcalin. Cette action se nomme cuver ou réduire. Sous leur forme soluble, ils ont la capacité de teindre [40].

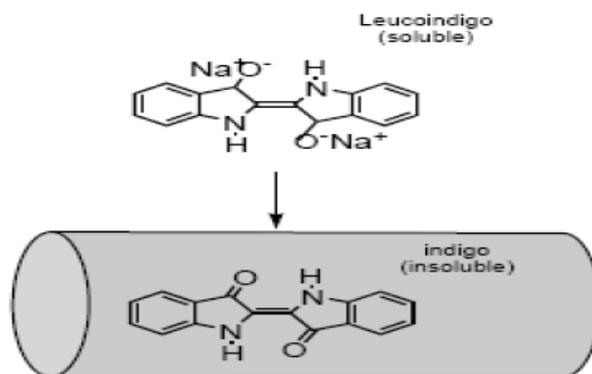
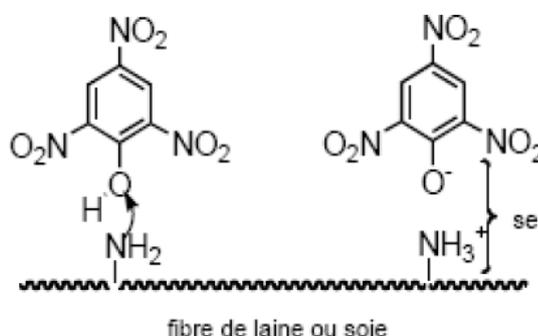


Figure II.9: Exemple d'un colorant de cuve [40].

### II.5.2.4. Colorants directs

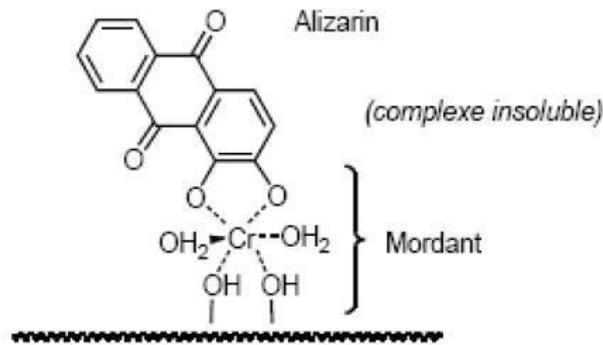
Les colorants directs, également appelés colorants substantifs, constituent l'un des groupes les plus importants de colorants pouvant être utilisés pour la teinture du coton. Leur gamme est très étendue, offrant un choix abondant de colorants adaptés à des exigences très diverses. Leurs principaux avantages résident dans la simplicité de leur utilisation. Leur solidité est généralement moyenne, ce qui ne permet pas de les employer pour des articles devant résister à des épreuves sévères. Ils ne résistent pas au débouillissage et, à quelques exceptions près, ils sont détruits ou fortement dégradés par l'action du chlore. Cependant, certains d'entre eux résistent bien à la lumière et peuvent être utilisés pour des tentures ou des tissus d'ameublement. D'autres supportent bien le lavage et peuvent être employés pour la bonneterie [41].



*Figure II.10* : Structure d'un colorant direct [41].

#### II.5.2.5. Colorants à mordants

Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant, qui peut être un sel métallique fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Selon le sel utilisé, un même colorant peut produire une nuance différente. Ce procédé est appelé mordantage. Lorsqu'il est appliqué sur du coton, on parle de colorants d'Alizarine. Lorsqu'il est appliqué sur de la laine, on parle de colorants au chrome. Les colorants au chrome sont des colorants solubles utilisés en teinturerie pour la teinture des fibres animales. Les teintures avec les colorants au chrome sont très tenaces, mais elles ont des nuances plutôt ternes. La famille des colorants au chrome se compose de différentes classes, selon le moment d'application du chrome [42].



*Figure II.11:* Exemple d'un colorant à mordants [42].

### II.5.2.6. Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides et au formaldéhyde. Ils sont non ioniques, insolubles dans l'eau et utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Bien qu'ils soient pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (telles que les fibres synthétiques comme le polyester, le polyamide, le polyacrylonitrile, etc.). Ils sont particulièrement importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques [30].

### II.6. Toxicité des colorants synthétiques

Les eaux résiduelles de l'industrie textile posent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur utilisation généralisée, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un grave risque pour la santé publique. L'industrie textile rejette dans les cours d'eau, lors des divers processus de fabrication textile, une proportion importante de colorants (10 à 15 %) [43].

Les recherches toxicologiques portent sur les substances ou conditions externes et leurs effets néfastes sur les organismes vivants, les tissus, les cellules ou les organites. Selon la dose, il existe trois formes de toxicité [44].

- La toxicité aiguë.
- La toxicité subaiguë.
- La toxicité à long terme.
- L'indicateur quantitatif

Le plus couramment utilisé pour évaluer la toxicité est la dose létale 50 (DL50), qui représente la quantité de substance nécessaire pour tuer 50 % des organismes dans un lot donné. Elle est exprimée en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau II.2 présente les différentes classes de toxicité en fonction de la dose létale.

Les recherches sur la corrélation entre la DL50 et la chimie des colorants, ainsi que la classification des colorants, démontrent que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [44].

**Tableau II.2:** Principales classes de toxicité [44].

<i>Dose orale probablement mortelle</i>	<b>Classe de toxicité</b>
Moins de 5 mg/kg	Super toxique
De 5 à 50 mg/kg	Extrêmement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Très toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Modérément toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	Légèrement toxique
Plus de 15 000 mg/kg	Très peu toxique

On distingue plusieurs formes de toxicité des colorants synthétiques :

### **II.6.1. Toxicité des colorants azoïques**

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn, 1895). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [23].

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, à l'exception de ceux contenant un groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation d'amines aromatiques, connues pour être mutagènes et cancérigènes. À titre d'exemple, on peut citer la 1,4-phénylènediamine, le 1-amino-2-naphtol et la benzidine.

### **II.6.2. Toxicité des colorants triphénylméthanés**

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. Fernandes et al. (1994) ont établi que la verte malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La cancérogénicité du triphénylméthane se manifeste principalement par ses métabolites incolores et ses dérivés N-diméthylés obtenus par des bactéries ou des levures.

Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN. Dans le cas de la malachite verte, après exposition à son métabolite incolore (vert malachite), le nombre de cancers chez le rat et la souris a augmenté. Le cristal violet correspondant est dégradé en cétone de Michler et en p-diméthylaminophénol par digestion bactérienne. Or, ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ [45].

### **II.6.3. Toxicité des colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes sont considérés comme hautement toxiques, leur contact pouvant provoquer une irritation de la peau et des yeux, ainsi que des lésions permanentes de la cornée et de la conjonctive. Leur consommation peut être mortels, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë. Des études ont également établi que ces colorants peuvent entraîner des tumeurs à l'endroit de leur application.

L'indigo carmine, utilisé en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut entraîner de graves hypertensions, des effets cardiovasculaires et respiratoires chez les patients. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales telles que des nausées, des vomissements et de la diarrhée. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris et une toxicité à court terme chez les porcs [46].

### **II.6.4. Toxicité des colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont toxiques pour de nombreux insectes, comme le démontrent des études étendues menées sur les nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins et al (1994). Ces recherches ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme la tétraiodofluoroscéine, était photosensible pour le troisième stade des larves de ces parasites [46].

## **II.7. Aspect toxicologique**

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

### II.7.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche ont examiné les effets toxiques des colorants sur la santé humaine. Des études ont montré que les colorants aminés sont souvent responsables d'irritations de la peau et de dermites, tandis que des effets similaires, notamment la production d'eczéma et d'ulcération, ont été observés chez les ouvriers des usines de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

Des réactions allergiques, parfois accompagnées d'asthme, ainsi que des dermites eczémateuses ont été constatées avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques et certains colorants du groupe des naphthalènes, comme la chélite de rouge [47].

### II.7.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présentent un caractère toxique pour le milieu aquatique, entraînant la destruction directe des communautés aquatiques [45].

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

Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont responsables de diverses formes de pollution, telles que l'augmentation de la demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) et de la demande chimique en oxygène (DCO), ce qui réduit la capacité de réaération des cours d'eau et retarde l'activité de photosynthèse.

### II.7.3. Toxicité sur les poissons

En général, le poisson est un bon indicateur de la toxicité d'un colorant, des conditions générales des eaux, et constitue également une source importante d'alimentation pour l'homme. Ainsi, l'analyse des données disponibles sur la toxicité, par rapport aux poissons, pour plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants, indique qu'environ 98% de ces produits ont des valeurs de concentration létale CL<sub>50</sub> supérieures à 1 mg/L, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se répartissent sur 27 structures chimiques différentes, y compris 16 colorants basiques, parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane. Le colorant "noir de luxanthol G", utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeunes guppys à une concentration de 5 mg/L, mais ne le devient pour le hotu qu'à partir de 75 mg/L. En revanche, l'éosine, la fluorescéine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les

essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la truite et le gardon à des concentrations allant jusqu'à 100 mg/L. [48].

### **II.8. Application des colorants**

Les colorants ont de nombreuses applications dans divers domaines, en voici quelques-unes essentielles [38]:

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

### **II.9. Rôle des colorants**

La couleur d'un aliment joue un rôle crucial dans notre perception de sa qualité et de son attrait. En effet, elle peut influencer notre appétit et notre désir de consommer un aliment. Les colorants alimentaires sont des additifs qui permettent d'améliorer ou de modifier l'aspect visuel des aliments sans apporter de valeur nutritive supplémentaire. Leur utilisation est courante dans l'industrie alimentaire pour rendre les produits plus attrayants et appétissants pour les consommateurs.

Les colorants alimentaires jouent un rôle important dans la reconnaissance des aliments, car la forme et la couleur sont souvent les premiers éléments perçus par les consommateurs. Ainsi, une couleur vive et attrayante peut susciter l'intérêt et stimuler l'appétit, tandis qu'une couleur inhabituelle ou peu attrayante peut avoir l'effet inverse.

Par exemple, des crêpes bleues peuvent sembler moins appétissantes que des crêpes de couleur normale, même si elles ont le même goût. Cela montre l'impact significatif de la couleur sur notre perception subjective des aliments.

Les colorants alimentaires sont largement utilisés par l'industrie alimentaire à différents niveaux de transformation des produits. Leur utilisation permet de créer une variété

de couleurs et de textures qui répondent aux attentes des consommateurs en matière d'esthétique alimentaire.

En résumé, les colorants alimentaires sont des additifs essentiels qui jouent un rôle majeur dans l'attrait visuel des aliments, contribuant ainsi à leur acceptabilité et à leur succès sur le marché [49].

## **II. 10. Conclusion**

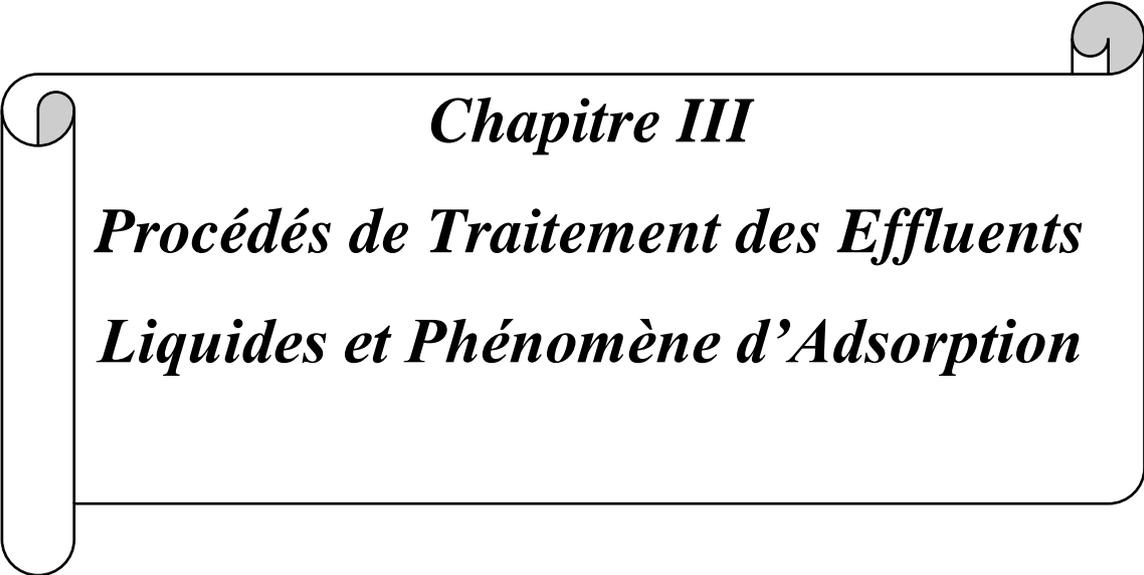
En conclusion, les colorants jouent un rôle crucial dans divers aspects de notre vie quotidienne, de l'industrie à la culture en passant par la santé. Leur histoire fascinante remonte à des millénaires, témoignant de l'ingéniosité humaine pour donner de la couleur à notre monde.

À travers notre exploration, nous avons découvert la diversité des colorants, des pigments naturels aux colorants synthétiques sophistiqués. Leur classification selon leur structure chimique et leur famille nous a permis de mieux comprendre leurs propriétés et leurs applications variées.

Cependant, nous avons également mis en lumière les défis associés à l'utilisation des colorants, notamment en ce qui concerne leur toxicité et leur impact sur l'environnement. Il est impératif de prendre des mesures pour limiter les risques potentiels et promouvoir des pratiques durables dans leur fabrication et leur utilisation.

Malgré ces défis, les colorants restent des outils essentiels dans de nombreux domaines, de l'industrie textile à l'alimentation en passant par les cosmétiques et les arts. Leur capacité à influencer nos perceptions et nos émotions grâce à la couleur est inestimable.

En fin de compte, les colorants continuent d'enrichir notre monde en lui donnant vie et en ajoutant de la beauté à notre quotidien. Il est essentiel de les utiliser de manière responsable et réfléchie, en reconnaissant à la fois leur potentiel créatif et les préoccupations environnementales et sanitaires qui y sont associées.



***Chapitre III***

***Procédés de Traitement des Effluents  
Liquides et Phénomène d'Adsorption***

## **Chapitre III**

### **Procédés de Traitement des Effluents Liquides et Phénomène d'Adsorption**

#### **III.1. Introduction**

Ce chapitre vise à offrir une compréhension approfondie des procédés de traitement des effluents liquides, en mettant particulièrement l'accent sur l'adsorption en phase liquide. Il explorera en détail les concepts fondamentaux de l'adsorption en colonne et de la courbe de percée, fournissant ainsi une vue d'ensemble complète de ces aspects essentiels de la purification de l'eau.

#### **III.2. Procès de traitement des effluents liquides**

Différentes méthodes conventionnelles ont été utilisées pour éliminer les polluants des eaux, parmi lesquelles les plus populaires sont celles qui se font par voie chimique, physico-chimique ou biologique. Ces méthodes incluent la coagulation, la floculation, la filtration sur membranes et l'adsorption, ce dernier étant souvent considéré comme le procédé de traitement le plus efficace [50].

##### **III.2.1. Procès Physique**

###### **III.2.1.1. Filtration sur membrane**

Ce procédé est utilisé pour la dépollution, au cours de laquelle les polluants sont retenus en amont d'une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer pour produire un perméat purifié en aval, et un concentré qui reçoit les impuretés organiques en amont. Selon l'effluent désiré, et selon la taille des impuretés on constate la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'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 [51].

La nanofiltration est un procédé qui permet la séparation des colorants réactifs dans des bains de teinture par un filtre moléculaire et retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran».L'ultrafiltration réduit la DCO et des solides en suspension [51].

###### **III.2.1.2. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont

transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables, appelées les floccs. Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration avant d'être évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'aluminium) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais se révèlent totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [52].

De plus, la coagulation–floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Par ailleurs, d'importantes quantités de boue sont générées par ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule option, mais cela nécessite des investissements supplémentaires. Plusieurs travaux portant sur le traitement des rejets liquides des teintureries textiles contenant des colorants azoïques sulfonés ont été publiés. Les procédés utilisés pour leur élimination font généralement appel aux techniques de floculation et de coagulation [53].

### **III.2.1.3. Adsorption**

L'adsorption est largement utilisée dans le traitement des rejets contenant des colorants en raison de son efficacité à éliminer ces polluants. Cette méthode repose sur la capacité des surfaces solides, telles que les charbons actifs ou les résines échangeuses d'ions, à adsorber les colorants présents dans l'eau. Lorsque les effluents contaminés passent à travers ces matériaux, les colorants sont piégés et retenus à la surface des particules adsorbantes.

L'avantage de l'adsorption réside dans sa capacité à éliminer une large gamme de colorants, y compris les colorants réactifs, acides, azoïques, etc. De plus, les procédés d'adsorption peuvent être facilement mis en œuvre et sont souvent efficaces même à faible concentration de colorants dans l'eau.

Cependant, il est important de noter que l'adsorption peut être réversible, ce qui signifie que les colorants adsorbés peuvent être relâchés dans l'environnement sous certaines conditions. De plus, la saturation des adsorbants peut nécessiter leur régénération ou leur remplacement périodique, ce qui peut augmenter les coûts opérationnels. Malgré ces limitations, l'adsorption reste une méthode importante et largement utilisée dans le traitement des rejets contenant des colorants en raison de son efficacité et de sa polyvalence [54].

### **III.2.2. Procèdes chimiques**

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées au traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques. Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés [55].

### **III.2.2.1. Procédés d'oxydation Avancée**

Les procédés d'oxydation avancée demandent souvent un investissement et des coûts opérationnels plus élevés qu'un traitement biologique. Ainsi, ils sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés réfractaires, toxiques ou non-biodégradables [56].

Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup> qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels, tels que le Cl<sub>2</sub>, le ClO<sub>2</sub> ou l'O<sub>3</sub>. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques [57].

### **III.2.3. Procèdes Biologique**

#### **III.2.3.1. Traitement aérobie**

Le traitement biologique aérobie consiste en l'aération des parties polluées (souvent pauvres en oxygène) afin de favoriser la dégradation aérobie des polluants par les micro-organismes. Cette technique est actuellement utilisée sur un grand nombre de sites contaminés par des hydrocarbures [58].

#### **III.2.3.2. Traitement anaérobie**

Ce type de traitement est très efficace pour l'élimination des composés organiques biodégradables. Il est particulièrement adapté pour les déchets organiques et les flux d'eaux usées fortement chargés en contaminants organiques. Il les convertit efficacement en méthane gazeux et en dioxyde de carbone principalement, avec une génération faible d'excès de boues. Bien que ce procédé n'élimine pas complètement la pollution organique et ne puisse pas fournir la même qualité d'effluent que le traitement aérobie, la production d'excès de boues beaucoup plus faible et la génération d'énergies renouvelables bénéfiques sous la forme de biogaz sont les raisons pour lesquelles ce type de procédé est devenu la solution privilégiée pour de nombreuses applications sur les déchets et les eaux usées industrielles [59].

### **III.3. Généralité sur le phénomène d'adsorption en phase liquide**

#### **III.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 canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Le terme "adsorption" a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation de gaz à la surface d'un solide et l'adsorption de gaz, un processus dans lequel les molécules de gaz

s'adsorbent à la surface du solide. Le terme plus large de "sorption" a été proposé en 1909 par Mc. Bain pour désigner aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [60].

### **III.3.2. Définition générale de l'adsorption**

L'adsorption est le processus par lequel des molécules d'une espèce, appelée adsorbat (gaz ou liquide), se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce phénomène dépend à la fois de la surface de l'adsorbant et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [61].

### **III.3.3. Types d'adsorption**

#### **III.3.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)**

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente et plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (de 20 à 100 kcal/mol contre quelques Kcal/mol) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est également favorisée à température élevée. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée ; les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [62].

#### **III.3.3.2. Adsorption physique (ou physisorption)**

la molécule adsorbée est retenue sur le substrat par des liaisons de faible intensité de type Van der Waals; l'adsorption physique conduit à la formation de plusieurs couches de substance condensée sur la surface du substrat; l'adsorption physique est exothermique; si la substance adsorbée est gazeuse, la chaleur dégagée est équivalente à la chaleur de condensation de la substance (10 à 40 kJ/mol); l'adsorption physique est sensible à la température; elle diminue lorsque la température augmente [63].

**Tableau III.1** : Comparaison entre les deux types d'adsorption [64] .

<b>Propriétés</b>	<b>Physisorption</b>	<b>Chimisorption</b>
Liaisons	Van der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	<20 kcal/mol	de 20 à 100 Kcal/mol
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

### **III.3.4. Applications**

L'adsorption est largement utilisée dans l'industrie comme un procédé de séparation et de purification des gaz et des liquides. Elle est très utilisée dans les domaines de la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles se concentrent généralement sur les propriétés d'adsorption physique des matériaux, car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [65].

### **III.3.5. Mécanismes de transport**

La cinétique d'adsorption globale dans les adsorbants agglomérés ayant une structure à double porosité peut être limitée par les quatre étapes suivantes [34]:

#### **III.3.5.1. Transfert de matière externe (résistance de surface)**

Les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques.

#### **III.3.5.2. Transfert de matière interne (macroporeux)**

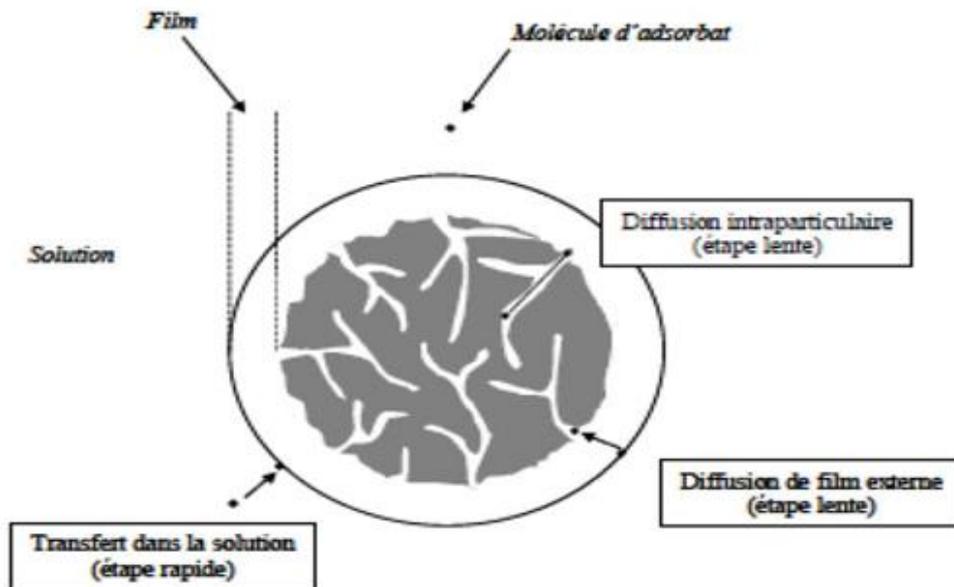
Les molécules diffusent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide. Les transferts de matière macroporeux ont lieu à l'échelle macroscopique d'un grain d'adsorbant. Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire.

#### **III.3.5.3. Transfert de matière interne (microporeux)**

Les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé, qui implique le saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption.

#### **III.3.5.4. Cinétique d'adsorption intrinsèque**

Les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. La cinétique d'adsorption intrinsèque est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique, et par conséquent, il est généralement bien admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport.



**Figure III.1** : Différentes étapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide [66].

#### **III.3.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption**

##### **III.3.6.1. Nature de l'adsorbant**

On peut classer les adsorbants en deux catégories : les adsorbants apolaires, qui ont une plus grande affinité pour les substances non polaires, et les adsorbants polaires, qui adsorbent les électrolytes. Dans ce dernier cas, l'adsorption est sélective. Ainsi, selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés [67].

##### **III.3.6.2. Nature de l'adsorbat**

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influencent la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse, plus sa rétention par certaines phases solides est difficile [68].

##### **III.3.6.3. Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [67].

#### **III.3.6.4. Surface spécifique**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. Généralement, la surface spécifique externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible pour l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage de la masse solide, ce qui multiplie encore sa porosité totale [69].

#### **III.3.6.5. pH du milieu**

Le pH a parfaitement un effet non négligeable sur les caractéristiques d'adsorption, dans la plus part des cas les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles pour les métaux lourds, les composés organiques c'est à partir du pH 6 et plus [70].

#### **III.3.6.6. Effet de la concentration**

L'adsorption de substances ou d'ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement [71].

#### **III.3.6.7. Effet de l'agitation**

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont parfois une influence non négligeable sur la quantité adsorbée [72].

### **III.3.7. Isotherme d'adsorption**

#### **III.3.7.1. Définition de l'isotherme**

Une isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité adsorbée  $q_e$  (exprimée en mg/g) sur un solide et la concentration  $C_e$  (exprimée en mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre, à une température donnée.

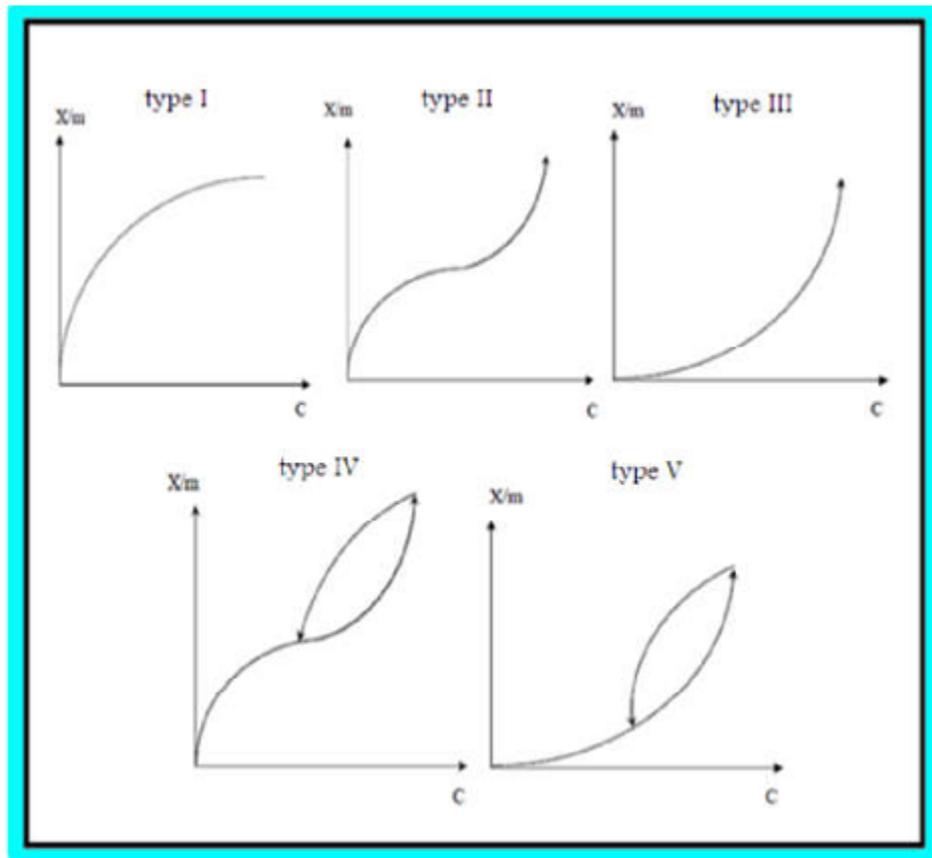
#### **III.3.7.2. Classification des isothermes**

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés ont été classées en cinq types par Gilles et ses collègues [73].

- **Isotherme de type I** : L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle correspond à la formation d'une couche monomoléculaire complète. Cette isotherme est observée sur des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å [64].
- **Isotherme de type II** : Il s'agit de la plus fréquemment rencontrée, lorsque l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou présentant des macropores de diamètre supérieur à 500 Å.
- **Isotherme de type III** : Cette isotherme est caractéristique des situations où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Elle est relativement rare et indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de

l'adsorption, avant que la surface ne soit entièrement recouverte par une couche monomoléculaire.

- **Isotherme de type IV** : Cette isotherme se manifeste sur des solides possédant des pores dont les diamètres se situent entre 15 et 1000 Å. La pente de la courbe augmente à des pressions relatives élevées, ce qui suggère que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la formation de la couche polymoléculaire débute une fois que la monocouche est entièrement formée.
- **Isotherme de type V** : Cette isotherme présente également une hystérésis, tout comme l'isotherme de type IV. Elle est similaire à l'isotherme de type III, ce qui signifie que la formation de la couche polymoléculaire commence bien avant que la monocouche ne soit entièrement formée. Ce type d'isotherme est également caractéristique des solides poreux, dont les diamètres des pores sont du même ordre de grandeur que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V. À la fin, elle présente une pente différente, attribuée à la géométrie des pores [64].



**Figure III.2** : Différents types d'isothermes d'adsorption [34].

### III.3.7.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été élaborés pour caractériser les interactions adsorbant-adsorbé. Parmi ces modèles, on retrouve le modèle de Langmuir, le modèle de

Freundlich, le modèle de Dubinin-Radushkevich, le modèle de Temkin et le modèle de Brunauer-Emmett-Teller.

❖ **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir a été élaboré sur la base de l'hypothèse selon laquelle une monocouche de l'espèce adsorbée se forme à la surface de l'adsorbant. Ce modèle est appliqué lorsque les conditions suivantes sont satisfaites [74]:

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

L'étude de l'isotherme de Langmuir est cruciale pour évaluer l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant. Elle est également précieuse pour optimiser les conditions de fonctionnement en vue d'une adsorption efficace. Le modèle de Langmuir est défini par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (III.1)$$

Avec :

$q_e$ : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant, [mg/g].

$C_e$  : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre, [mg/L].

$K_L$ : Constante d'équilibre de Langmuir, [L/mg].

$q_{max}$  : Capacité maximale d'adsorption, [mg/g], et qui correspond à la formation d'une monocouche.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé,  $R_L$ , défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (III.2)$$

Où :

$C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbat, [mg/L].

Si  $R_L = 0$  l'isotherme est irréversible ; si  $(0 < R_L < 1)$  alors elle est favorable, si  $(R_L = 1)$  elle est linéaire et si  $(R_L > 1)$  elle est défavorable.

**La linéarisation du modèle :**

L'équation de Langmuir peut être transformée en cinq formes linéaires. Ces formes sont regroupées dans le tableau (III.2).

**Tableau III.2 :** Formes linéaires du modèle de Langmuir.

	<i>Equation non Linéaire</i>	<i>Equation linéaire</i>	<i>Tracer</i>
<i>Langmuir I</i>	$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e}$	$1/q_e = (1/K_L q_{max}) 1/C_e + 1/q_{max}$	$1/q_e = f(1/C_e)$
<i>Langmuir II</i>		$C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + (1/q_{max}) C_e$	$C_e/q_e = f(C_e)$
<i>Langmuir III</i>		$q_e = q_{max} - (1/K_L) q_e/C_e$	$q_e = f(q_e/C_e)$
<i>Langmuir IV</i>		$q_e/C_e = K_L q_{max} - K_L q_e$	$q_e/C_e = f(q_e)$
<i>Langmuir V</i>		$(1/C_e = (K_L q_{max}) 1/q_e - K_L$	$1/C_e = f(1/q_e)$

❖ **Modèle de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Cette relation peut être exprimée par[74]:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \tag{III.3}$$

Où :

$k_f$ : Coefficient de Freundlich représentant respectivement la capacité d'adsorption, [mg<sup>1-(1/n)</sup>l<sup>1/n</sup> g<sup>-1</sup>].

$n$  : Etant un indice d'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

La valeur de  $(1/n)$  donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Une valeur de  $(1/n)$  comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [75].

Si  $n = 1$ , l'adsorption est linéaire, ce qui signifie que la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration. Si  $n < 1$ , l'adsorption est principalement chimique, tandis que si  $n > 1$ , l'adsorption physique est favorable [76].

**La linéarisation du modèle :**

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \tag{III.4}$$

Il s'agit d'une équation droite dont la pente est  $\left(\frac{1}{n}\right)$  et l'ordonnée à l'origine est  $\ln k_f$ .

❖ **Modèle de Temkin.**

Temkin et Pyzhev (1940) ont pris en compte l'effet des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sur l'isotherme d'adsorption. Ils ont suggéré que, en raison de ces interactions, la

chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, selon la formule suivante [76]:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(K_0 C_e) \quad (\text{III.5})$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits, [J/ mol K].

T : Température, [K].

$\Delta Q$  : Variation d'énergie d'adsorption, [J/mol].

$K_0$  : Constante de Temkin, [L/mg].

La forme linéaire du modèle de Temkin est donnée sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{RTq_{\max}}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RTq_{\max}}{\Delta Q} \ln C_e \quad (\text{III.6})$$

#### ❖ **Modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

Ce modèle suppose la formation de multicouches d'adsorbat, une répartition homogène des sites sur la surface de l'adsorbant, ainsi que l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle de Brunauer-Emmett-Teller rend également compte du phénomène de saturation et prend en considération la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de la concentration  $C_s$  de saturation. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [77]:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{K_{BET} \left(\frac{C_e}{C_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right) \left[1 + (K_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right]} \quad (\text{III.7})$$

Où :

$C_s$ : Concentration du soluté dans la solution à la saturation, [mg/L].

$K_{BET}$  : Constante du modèle BET.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous:

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_{\max} K_{BET}} + \frac{K_{BET} - 1}{K_{BET} q_{\max}} \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (\text{III.8})$$

#### ❖ **Modèle d'Elovich**

Modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit [78]:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = K_e C_e \exp^{-(q_e/q_{\max})} \quad (\text{III.9})$$

Avec :

$K_e$ : Constante d'Elovich, [L/mg].

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous:

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_e q_{max} - \frac{q_e}{q_{max}} \quad (\text{III.10})$$

❖ **Modèle de Dubinin-Radushkevich (DR)**

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement  $\theta$ . L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation suivante [79]:

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{III.11})$$

Avec :

$\varepsilon$ : Potentiel de Polanyi,  $\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \left( \frac{1}{C_e} \right) \right]$ .

$\beta$ : Constante liée à l'énergie d'adsorption,  $[mol^2/J^2]$ .

$E$ : Energie moyenne d'adsorption,  $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$ ,  $[kJ/mol]$ ,

La valeur absolue de l'énergie moyenne d'adsorption permet de nous renseigner sur le mécanisme d'adsorption:

- Si  $E < 8 \text{ kJ/mol}$ : l'adsorption est de nature physique (physisorption).
- Si  $8 < E < 16 \text{ kJ/mol}$ : l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJ/mol}$ : l'adsorption est de nature chimique (chimisorption).

L'équation de D-R peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{III.12})$$

En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$ , on obtient une droite de pente  $(-\beta)$  et une ordonnée à l'origine  $\ln q_{max}$ . L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est une parabole dans l'espace logarithmique. Elle représente bien les équilibres expérimentaux dans une plage de concentrations intermédiaires [76].

### III.3.8. Adsorbants

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent posséder les qualités suivantes [80]:

- Une haute capacité d'adsorption, une grande efficacité pour adsorber des substances à faible concentration, une sélectivité élevée, la facilité de régénération et un coût abordable. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des adsorbants sont en partie dues à leur structure poreuse très développée et à leur grande surface spécifique.
- **La porosité** : Les charbons actifs sont des matériaux très poreux qui peuvent présenter trois types de pores en fonction de leur dimension. La gamme de porosité

est généralement décrite en utilisant les définitions de l'IUPAC, qui identifient trois domaines distincts en fonction de la largeur des pores. Chaque type de pore joue un rôle spécifique dans le phénomène d'adsorption.

- **La surface spécifique** : Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est la surface par unité de masse. Son estimation repose généralement sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant concerné, pour un adsorbât donné ; cela correspond à la quantité maximale d'adsorbât qu'un adsorbant peut retenir sous forme d'une monocouche, comme déterminé par l'isotherme d'adsorption [81].

### III.3.8.1. Principaux types d'adsorbants

- **Le charbon actif** : est l'adsorbant le plus classique. Il est largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption et de sa cinétique rapide [82]. Il est produit à partir de matières organiques carbonisées (bois, tourbes) puis activées. Il peut se présenter sous forme de poudre ou de granulés. Le charbon actif se caractérise par une surface spécifique élevée (700-1500 m<sup>2</sup>/g) et une porosité très développée [83].
- **Les argiles** : Leur intérêt réside dans leur abondance naturelle, leur grande surface spécifique, la présence de charges électriques à leur surface et leur capacité d'échange des cations interfoliaires. Les argiles les plus étudiées en tant qu'adsorbants sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [84].
- **Les zéolithes** : Ces silico-aluminates hydratés se distinguent par leur capacité à perdre lentement leur eau de cristallisation sous un chauffage modéré sans altérer leur structure cristalline, devenant ainsi très adsorbants. Les zéolithes artificielles présentent des pouvoirs adsorbants considérables [65].
- **Les adsorbants minéraux** : Parmi eux, les alumines et les oxydes métalliques divers se démarquent par leur sélectivité accrue par rapport aux charbons actifs. Ils adsorbent principalement les molécules chargées négativement sur les sites positifs. Bien qu'ils ne soient pas encore compétitifs par rapport au charbon actif, certains, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, sont prometteurs pour l'élimination du fluor, des phosphates, des nitrates, etc [85].
- **Les adsorbants organiques** : Il s'agit de résines macromoléculaires offrant des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m<sup>2</sup>/g. Leurs capacités d'adsorption sont inférieures à celles du charbon actif, mais ces résines présentent une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer [86].
- **Les biosorbants** sont principalement constitués de déchets agricoles et industriels qui possèdent des propriétés intrinsèques leur permettant d'adsorber efficacement les

substances. Parmi ces biosorbants, on retrouve des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce de hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, ainsi que la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons [87]. D'autres biosorbants comme la coquille d'escargot sont également étudiés pour évaluer leur capacité d'adsorption vis-à-vis de diverses substances.

### **III.3.9. Technique d'adsorption en phase liquide**

La technique d'adsorption en phase liquide est largement utilisée pour séparer et purifier des composés dans des solutions liquides. Parmi les principales techniques d'adsorption en phase liquide, on trouve l'adsorption en colonne, l'adsorption en batch et la chromatographie en phase liquide (HPLC). Ces méthodes sont essentielles dans de nombreux domaines, notamment la chimie analytique, la chimie pharmaceutique, le traitement des eaux usées et la production de produits chimiques fins. Elles permettent des séparations efficaces et sélectives des composés dans les solutions liquides [88].

#### **III.3.9.1. Adsorption en colonne**

Dans cette méthode, la solution liquide contenant les substances à adsorber est passée à travers une colonne remplie d'adsorbant. Les composés cibles sont adsorbés à mesure qu'ils traversent l'adsorbant, tandis que les autres composés sont éliminés ou passent à travers la colonne. Cette technique est souvent utilisée pour la purification de produits chimiques, la séparation de mélanges complexes et la détoxification de l'eau [89].

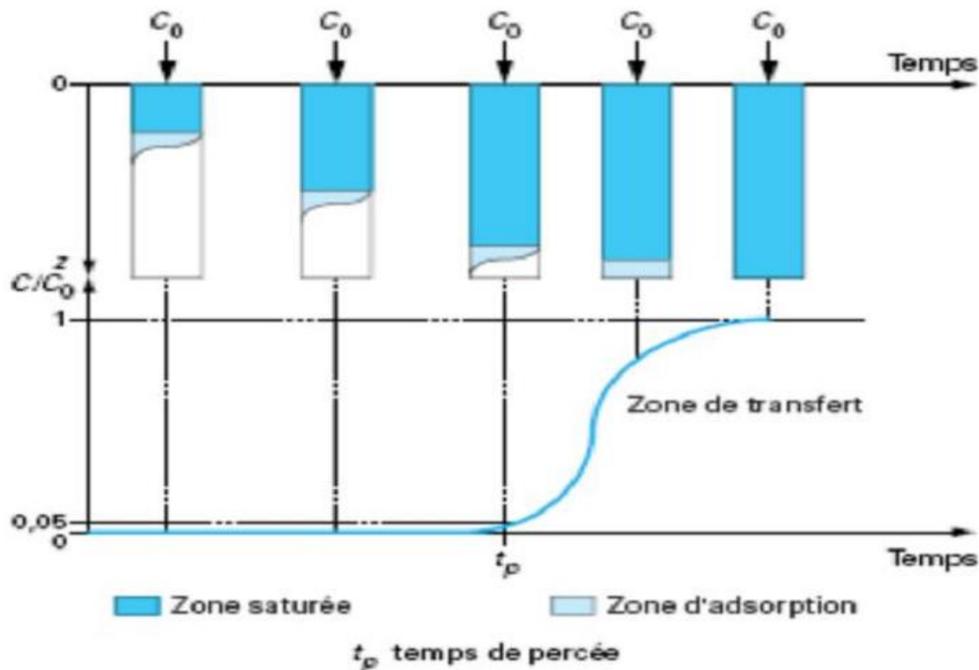
##### **➔ Courbe de percée**

L'adsorbant utilisé sous forme de lit fixe est traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Progressivement, l'adsorbant va se saturer : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est appelée le front d'adsorption. La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe alimenté en continu par une solution de concentration  $C_0$  et est représentée par la figure III.3 [90].

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes:

- Le temps de percée,  $t_b$ , correspond au moment où le lit commence à être saturé.
- La pente de la courbe de percée doit être quasiment verticale pour obtenir une efficacité maximale du procédé. Cette efficacité maximale est atteinte lorsque le temps de percée est le plus long possible, ce qui se produit lorsque le front de perçage est quasiment vertical.

La forme des courbes de percée dépend de plusieurs facteurs, notamment de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet de diminuer la pente de la courbe. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en réduisant la taille des particules et de réduire la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme d'adsorption a également une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de percage est vertical [91].



**Figure III.3 :** Courbe de percée et principe de la saturation du lit fixe [90].

L'interprétation d'une courbe de percée met en évidence les caractéristiques suivantes [91]:

- ✓ **Le point de percée,  $t_b$  :** C'est le début de percée (le temps au point de début de la montée de la courbe de percée) à partir duquel on détecte du soluté en sortie de la colonne avec une concentration  $C$ . En pratique, la percée correspond à la concentration réduite  $\left(\frac{C}{C_0}\right)$  égale à 0.1. Ce point en procédé correspond à point de l'arrêt de débit de l'effluent à traiter. Un autre cycle (ou opération) sera relancé après régénération de la colonne.
- ✓ **Le point de la limite opératoire,  $t_e$  :** C'est le point à partir duquel la concentration de sortie atteint la limite fixée par l'utilisateur; le lit est alors presque saturé  $\left(\frac{C}{C_0} = 0.95\right)$ .

- ✓ **La longueur de la zone de transfert de masse (ZTM)** : comme la cinétique d'adsorption n'est pas instantanée, il n'y a pas une limite claire entre la zone d'adsorbant saturée et non saturée. En fait, l'équilibre se réalise dans une zone plus ou moins large de la colonne, nommée zone de transfert de masse (ZTM). Plus cette zone est courte devant la longueur du lit, plus vite l'équilibre d'échange est atteint, plus la courbe de percée est raide et plus le procédé d'adsorption est efficace. La longueur de la zone de transfert de masse peut être calculée par la relation suivante :

$$ZTM = H \left( \frac{t_e - t_b}{t_e} \right) \quad (\text{III.13})$$

Avec :

H : hauteur du lit-fixe (L).

- ✓ **Le temps moyen de séjour,  $\mu_1$  ou  $t_s$**  : La concentration de sortie atteint une valeur de  $\left( \frac{c}{c_0} = 0.5 \right)$  pour une courbe de percée symétrique.

$$\mu_1 = t_s = \int_0^{t_{total}} \left( 1 - \frac{c}{c_0} \right) dt \quad (\text{III.14})$$

- ✓ **La performance de la colonne, ou encore l'efficacité, (R%)** : Elle est exprimée selon la relation suivante :

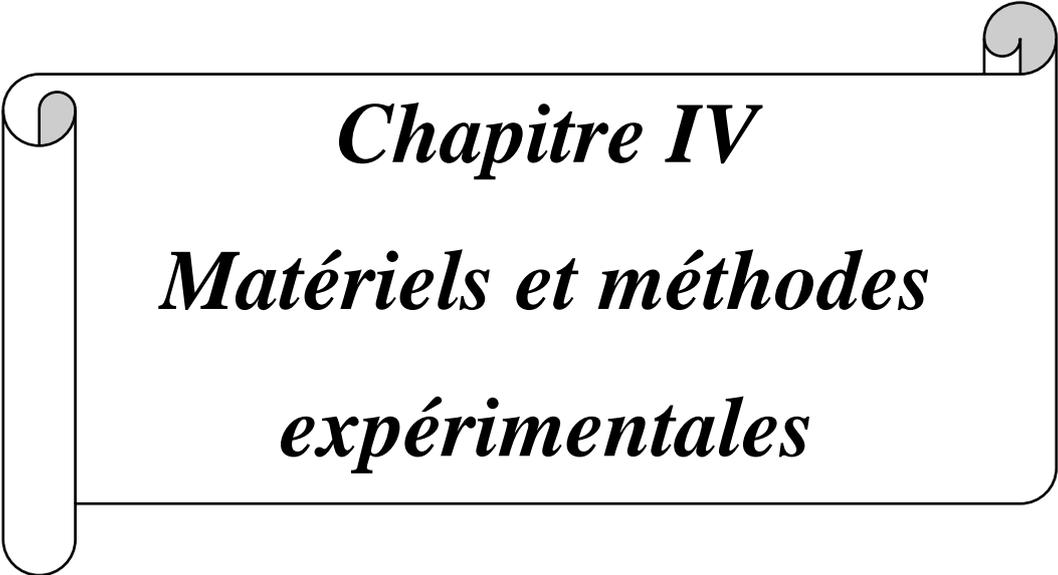
$$R\% = \left( \frac{q_{total}}{m_{total}} \right) 100 = \left( \frac{t_s}{t_e} \right) 100 \quad (\text{III.15})$$

### III.3.9.2. Adsorption en lot (ou batch)

Cette méthode implique l'ajout d'adsorbant à une solution liquide contenant les substances à adsorber. Après un certain temps de contact, l'adsorbant est séparé de la solution, et les composés adsorbés sont récupérés en lavant l'adsorbant ou en le désorbant. Cette technique est utilisée dans les laboratoires et les petites échelles de production pour diverses applications, y compris la purification de produits pharmaceutiques et la récupération de métaux précieux.

### III.4. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a examiné en détail les procédés de traitement des effluents liquides, en mettant particulièrement l'accent sur l'adsorption en phase liquide. Ce chapitre souligne l'importance cruciale de l'adsorption en phase liquide dans le domaine du traitement des effluents liquides et met en lumière son rôle central dans la préservation de la qualité de l'eau pour les générations présentes et futures.



*Chapitre IV*

*Matériels et méthodes  
expérimentales*

## Chapitre IV

## Matériels et méthodes expérimentales

## IV.1. Introduction

Ce chapitre présente en détail les matériels utilisés, le colorant choisi, l'adsorbant sélectionné, les travaux relatifs à l'utilisation des écailles de pomme de pin comme adsorbant, ainsi que la procédure expérimentale du processus d'adsorption en lit fixe.

La procédure expérimentale implique l'utilisation de colonnes de différentes hauteurs et diamètres pour examiner les paramètres influençant l'adsorption, tels que la concentration initiale de la solution, le débit d'alimentation et le pH de la solution. Les méthodes expérimentales incluent l'analyse des effluents par spectrophotométrie UV-visible pour tracer les courbes de percée, permettant ainsi d'optimiser les conditions d'adsorption et d'évaluer l'efficacité des écailles de pomme de pin pour l'élimination du colorant Vert A diazo.

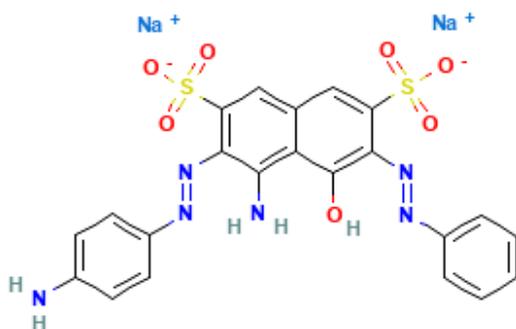
## IV.2. Colorant choisi

Le colorant choisi dans ce travail est le colorant Vert A diazo (VAD), également connu sous le nom d'Acide Vert 20 (Green Acid 20). Il est également commercialisé sous divers noms tels que Fast Green FCF. Ce colorant synthétique est largement utilisé dans plusieurs industries pour ses propriétés colorantes efficaces et sa stabilité. Il est notamment utilisé dans l'industrie du tannage pour teindre les cuirs.

## IV.2.1. Caractéristiques physiques et chimiques du colorant Vert A diazo

Ce colorant possède les caractéristiques physiques et chimiques suivantes :

**1. Structure chimique :** Le colorant Vert A diazo appartient à la classe des colorants azoïques. Les colorants azoïques contiennent un groupe azo (-N=N-), qui est responsable de la coloration intense. Sa structure chimique est représentée sur la figure IV.1 [92].



**Figure IV.1:** Structure chimique du colorant Green A diazo.

**2. Formule moléculaire :**  $C_{22}H_{16}N_6Na_2O_7S_2$ .

3. **Appellation chimique** : disodium 4-amino-3-[(4-aminophenyl)azo]-5-hydroxy-6-(phenylazo)naphthalene-2,7-disulphonate.

4. **Poids moléculaire** : 586.5 g/mol.

5. **Apparence** : Ce colorant se présente généralement sous forme de poudre verte.



**Figure IV.2:** Colorant Vert A diazo.

6. **Solubilité** : Il est soluble dans l'eau et partiellement soluble dans des solvants organiques comme l'éthanol.

#### IV.2.2. Utilisations

Le colorant Vert A diazo (VAD) est généralement utilisé dans plusieurs domaines tels que l'industrie alimentaire, les cosmétiques, la pharmacutique, la biologie et histologie, et l'industrie du tannage [93].

1. **Industrie alimentaire** : Il est utilisé pour colorer des produits alimentaires tels que les glaces, les confiseries, les desserts et les boissons.

2. **Cosmétiques** : Il est intégré dans des produits de soins personnels tels que les shampoings, les savons et certains produits de maquillage.

3. **Pharmacutique** : Il est employé pour colorer des médicaments, des capsules et d'autres produits pharmaceutiques pour les rendre plus attractifs visuellement.

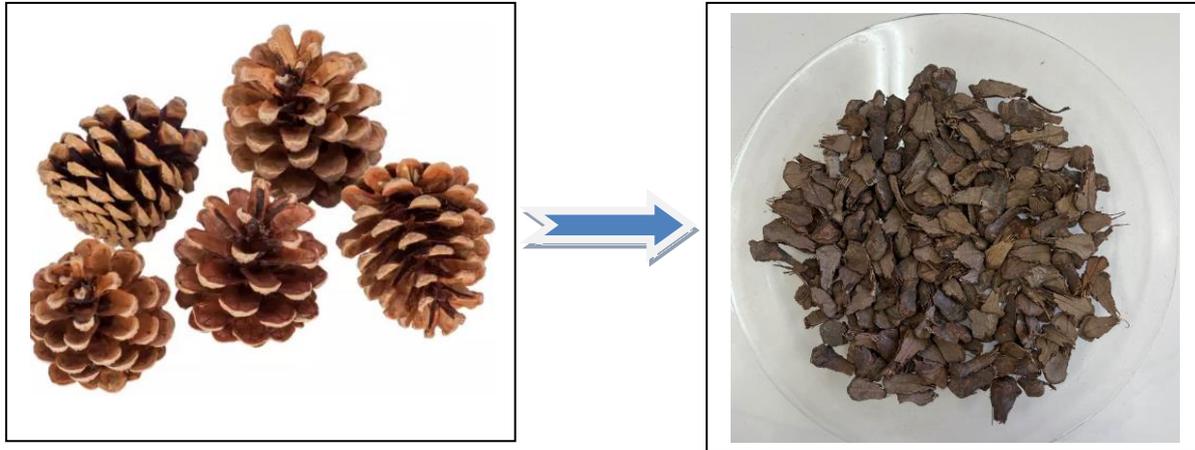
4. **Biologie et histologie** : Il est utilisé comme colorant dans les techniques de marquage des tissus et des protéines, facilitant ainsi l'observation microscopique en laboratoire.

5. **Industrie du tannage** : Il est utilisé pour teindre les cuirs, offrant une gamme de nuances vertes selon la concentration et la méthode d'application. Il est aussi utilisé pour créer des finitions esthétiques attrayantes sur une variété de types de cuirs.

#### IV.3. Adsorbant choisi

L'adsorbant sélectionné pour cette étude est les écailles de pomme de pin (figure IV.3), un matériau entièrement naturel. Ce matériau polyvalent est largement disponible et possède une forte affinité pour les composés hydrophobes, ce qui en fait un candidat prometteur pour diverses applications notamment exploités dans le domaine de l'adsorption et du traitement de

l'eau. Dans certaines études, les écailles de pomme de pin sont directement utilisées comme adsorbant sans traitement préalable. Cependant, différentes granulométries sont explorées, et parfois, une activation chimique est réalisée pour améliorer l'efficacité de cet adsorbant [94].



*Figure IV.3:* Ecailles de pomme de pin.

#### IV.3.1. Généralité sur les écailles de la pomme de pin

Les écailles de pomme de pin sont des structures rigides et protectrices qui composent la partie externe des pommes de pin, également appelées cônes de pin. Elles jouent un rôle crucial dans la reproduction des pins, car elles abritent et protègent les graines jusqu'à ce qu'elles soient prêtes à être dispersées [95].

##### IV.3.1.1. Caractéristiques physiques

Les écailles de pomme de pin possèdent les caractéristiques physiques suivantes :

- ✓ **Structure** : Les écailles de pomme de pin sont disposées en spirale autour de l'axe central du cône. Elles sont généralement de forme triangulaire ou en forme d'écusson, avec une surface externe souvent rugueuse et une face interne plus lisse.
- ✓ **Texture** : Elles sont rigides et coriaces, capables de se fermer hermétiquement pour protéger les graines des conditions environnementales défavorables.
- ✓ **Couleur** : La couleur des écailles varie du brun clair au brun foncé, en fonction de l'espèce de pin et de l'âge du cône.

##### IV.3.1.2. Caractéristiques chimiques

Les écailles de pomme de pin possèdent les caractéristiques chimiques suivantes :

- ✓ **Composition** : Les écailles de pomme de pin sont principalement composées de lignine, de cellulose et d'hémicellulose, qui leur confèrent leur rigidité et leur résistance. Elles contiennent également des tanins, des résines et d'autres composés phénoliques.

- ✓ **Propriétés adsorbantes** : Grâce à leur composition chimique riche en lignocellulose, les écales de pomme de pin présentent des propriétés adsorbantes intéressantes pour l'élimination de divers polluants.

#### IV.3.1.3. Utilisations traditionnelles et modernes

- ✓ **Artisanat** : Les écales de pomme de pin sont souvent utilisées dans l'artisanat pour créer des décorations et des objets d'art en raison de leur forme unique et de leur texture.
- ✓ **Paillage** : Elles sont utilisées comme paillis dans les jardins pour conserver l'humidité du sol, réguler la température et prévenir la croissance des mauvaises herbes.
- ✓ **Biomasse** : Les écales de pin peuvent être utilisées comme source de biomasse pour la production d'énergie ou comme matériau de base pour la production de biocarburants.

#### IV.3.1.4. Utilisation comme adsorbant

Les écales de pomme de pin sont de plus en plus étudiées pour leur potentiel en tant qu'adsorbant naturel dans les processus de traitement de l'eau et des effluents industriels. Elles sont utilisées pour :

- ✓ **Adsorption des métaux lourds**: Les écales de pin peuvent être utilisées pour l'adsorption des métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et le zinc, grâce à leurs groupes fonctionnels chimiques capables de lier ces contaminants.
- ✓ **Élimination des colorants** : Elles sont efficaces pour l'adsorption de divers colorants industriels présents dans les eaux usées.
- ✓ **Traitement des polluants organiques** : Les écales de pin peuvent également adsorber des composés organiques tels que les pesticides, les herbicides et d'autres substances chimiques.

#### IV.3.1.5. Avantages de l'utilisation des écales de pomme de pin comme adsorbant

- ✓ **Renouvelabilité** : Les écales de pin sont un matériau renouvelable, abondamment disponible dans les forêts de pins.
- ✓ **Biodégradabilité** : Elles sont entièrement biodégradables, offrant une alternative écologique aux adsorbants synthétiques.
- ✓ **Coût abordable** : En tant que sous-produit de l'industrie forestière, les écales de pin sont une option économique pour les applications de traitement de l'eau.
- ✓ **Efficacité**: Elles possèdent une surface spécifique et une porosité adéquates pour une adsorption efficace de divers polluants.

### IV.3.2. Préparation de notre adsorbant

La préparation de notre adsorbant à partir des écailles de pomme de pin nécessite plusieurs étapes méthodiques pour garantir l'efficacité du matériau final. Les étapes de préparation de cet adsorbant sont généralement les suivantes :

#### 1. *Collecte et nettoyage* :

- Ramassez les pommes de pin mûres, également appelées pignons de pin (pignoles), en veillant à choisir celles qui sont exemptes de contaminants visibles tels que des pierres, des métaux ou d'autres matériaux étrangers.
- Nettoyez-les pour enlever la saleté et les débris. Répétez le processus jusqu'à ce que l'eau de lavage soit claire.
- Séchez les pommes de pin à l'air libre ou dans un four à une température modérée (entre 60°C et 80°C) pendant 24 à 48 heures, jusqu'à ce que les pommes de pin soit complètement sèche.
- Séparez les écailles de pomme de pin manuellement.
- Lavez les écailles à l'eau distillée pour éliminer les particules fines et les contaminants solubles. Répétez jusqu'à ce que l'eau de lavage soit claire.
- Séchez les écailles lavées à l'air libre ou dans un four à une température modérée (60°C à 80°C) pendant 24 à 48 heures jusqu'à ce qu'elles soient complètement sèches.

#### 2. *Broyage et tamisage*

- **Broyage** : Utilisez un broyeur pour réduire les écailles sèches en petites particules.
- **Tamisage** : Passez les particules broyées à travers des tamis de différentes tailles pour obtenir une granulométrie uniforme.

#### 4. *Stockage*

- Stockez l'adsorbant préparé dans des contenants hermétiques pour éviter toute contamination ou absorption d'humidité avant son utilisation.



*Figure IV.4:* Adsorbant utilisé dans ce travail.

### **IV.3.3. Travaux relatifs à l'utilisation de pomme de pin comme adsorbant**

L'utilisation de déchets des écales de pomme de pin comme adsorbant pour l'élimination des colorants dans les eaux usées a fait l'objet de plusieurs études. Voici quelques travaux de recherche qui ont utilisé les écales de pomme de pin comme adsorbant pour l'élimination des colorants :

Al-Ma'abreh et al. (2022) ont évalué l'efficacité de trois biomasses naturelles (pomme de pin, cyprès et chêne) en tant qu'adsorbants pour l'élimination du colorant cristal violet. Dans ce travail, les chercheurs ont étudié les cinétiques, la thermodynamique et les isothermes associés à ce processus d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que chacun de ces matériaux présente des capacités d'adsorption significatives, avec des performances variant en fonction de la biomasse utilisée. Parmi les trois biomasses étudiées, la pomme de pin a montré la plus haute capacité d'adsorption, suivie par le chêne et enfin le cyprès. Cette recherche souligne le potentiel prometteur de la pomme de pin en tant qu'adsorbant dans le traitement des eaux contaminées par ce colorant [96].

Le travail de Yagub et al. (2014) examine l'élimination du bleu de méthylène (MB), un colorant cationique, en utilisant comme adsorbant la poudre de cône de pin brute et modifiée par une base. L'étude se concentre sur l'évaluation de l'efficacité de ces matériaux en tant qu'adsorbants dans ce processus. Les résultats obtenus démontrent que la poudre de cône de pin modifiée a une capacité d'adsorption supérieure à celle de la poudre de cône de pin brute, indiquant que la poudre de cône de pin modifiée est un adsorbant plus efficace pour l'élimination du colorant bleu de méthylène [97].

Dawood et al. (2012) ont utilisé la poudre de cône de pin brute et traitée à l'acide comme adsorbants pour éliminer le colorant anionique rouge Congo. L'étude se penche sur les aspects d'équilibre, de thermodynamique, de cinétique, de mécanisme et de conception du processus associés à cette adsorption. Les résultats obtenus ont démontré que les deux types de poudre de cône de pin sont efficaces pour l'adsorption du rouge Congo, avec une performance accrue pour la poudre traitée à l'acide [97].

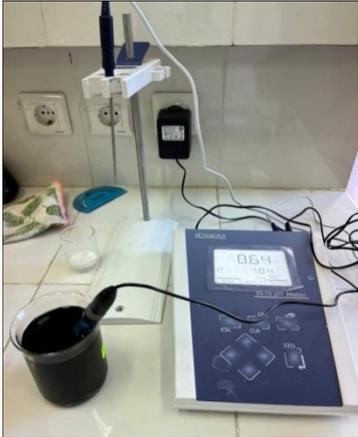
Le travail de Mahmoodi et al. (2011) explore l'adsorption de colorants textiles, Noir acide 20, Vert acide et Blue acide 7, à partir des eaux usées colorées en utilisant les écailles de pomme de pin comme adsorbant. L'étude examine les cinétiques, les équilibres et les études thermodynamiques liées à ce processus d'adsorption. Les résultats indiquent que les écailles de pomme de pin présentent une capacité significative à adsorber les colorants textiles des eaux usées colorées, démontrant ainsi leur potentiel en tant qu'adsorbant efficace. Cette étude souligne l'importance des ressources naturelles telles que les écailles de pomme de pin dans le traitement des eaux usées et leur contribution potentielle à la réduction de la pollution environnementale. [98].

Kanti Sen et al. (2010) ont utilisé des cônes de pin de *Pinus radiata* comme adsorbant pour éliminer le bleu de méthylène. L'étude évalue l'efficacité de la biomasse de cône de pin dans le processus d'adsorption. Les résultats ont démontré que la biomasse de cône de pin est efficace pour l'adsorption du bleu de méthylène, avec des analyses cinétiques indiquant que le processus suit le modèle de pseudo-second ordre. Globalement, la biomasse de cône de pin de *Pinus radiata* s'est révélée être un adsorbant efficace pour l'élimination du bleu de méthylène des solutions aqueuses [99].

#### **IV.4. Matériels utilisés**

Ce travail expérimental nécessite l'utilisation des matériels suivants :

Tableau IV.1 : Matériels utilisés au cours de ce travail.

<p><i>Balance analytique</i></p>  A white analytical balance with a glass enclosure and a digital display showing 0.0000.	<p><i>Spectrophotomètre UV-visible</i></p>  A yellow UV-Visible spectrophotometer with a digital display showing 0.330 and 0.640.	<p><i>Pompe</i></p>  A white peristaltic pump with a digital display showing 400.
<p><i>Etuve</i></p>  A white incubator oven with a red control panel on the left side.	<p><i>pH mètre</i></p>  A digital pH meter with a display showing 8.54 and a glass electrode in a beaker of dark liquid.	<p><i>Tamiseuse</i></p>  A vertical sieve shaker with multiple stainless steel sieves stacked vertically.

#### IV.5. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution et ainsi de déterminer sa concentration. Le principe de cette méthode est le suivant :

Un faisceau de lumière incident  $I_0$  traverse une cuvette contenant l'échantillon étudié. Le faisceau sortant est désigné par  $I$ . L'appareil mesure l'absorbance ( $A$ ), c'est-à-dire la quantité de lumière absorbée par la solution, en fonction de la longueur d'onde. La partie visible du spectre lumineux se situe entre environ 400 et 800 nm de longueur d'onde.

On définit l'absorbance  $A$  d'une solution selon la loi de Beer-Lambert comme suit [100]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

$A$  : Absorbance.

$I$  : Intensité du faisceau émergent.

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.

Pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance est donnée par la relation suivante [101]:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda I C \quad (\text{IV.2})$$

Où :

$A_\lambda$  : Absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ .

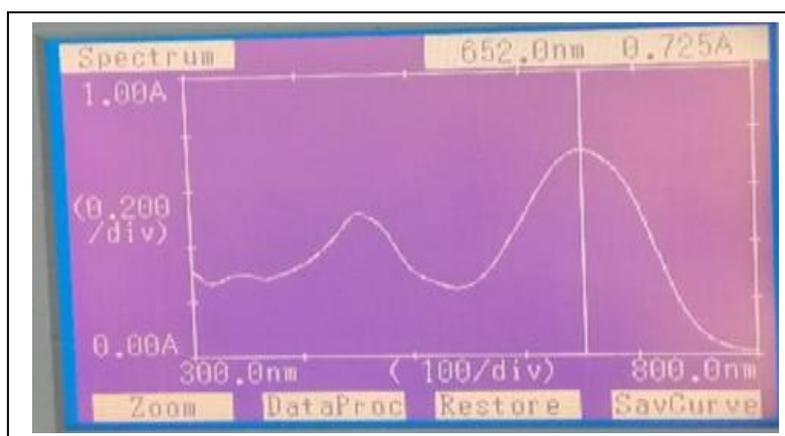
$\varepsilon_\lambda$  : Coefficient d'extinction du chromophore, [l/mol.cm].

$C$  : Concentration de l'espèce absorbante, [mol/l].

Dans cette étude, les mesures des absorbances ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-1601, qui couvre le domaine de la longueur d'onde de 200 à 800 nm.

#### IV.5.1. Spectre d'absorbance du colorant Vert A diazo

La longueur d'onde maximale du colorant Vert A diazo a été déterminée par un balayage automatique entre 200 et 800 nm, donnant une valeur de  $\lambda_{\text{max}} = 652 \text{ nm}$ .



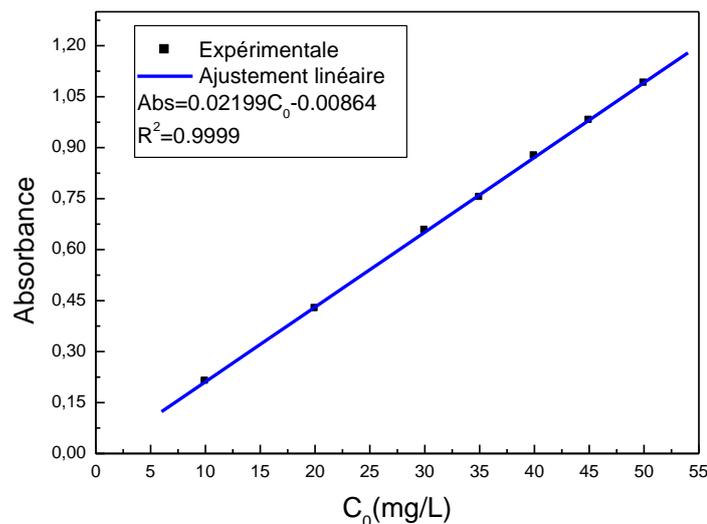
**Figure IV.5:** Spectre d'adsorption UV-visible du colorant Vert A diazo.

#### IV.6. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage illustre la variation de l'absorbance relative par rapport au maximum d'absorption en fonction de la concentration. La droite obtenue respecte la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Pour obtenir cette droite, On a préparé une solution mère de concentration 1g/L. À partir de celle-ci, nous réalisons des dilutions successives pour obtenir une série de solutions de concentrations précises. Ces solutions sont ensuite analysées par spectrophotométrie UV-visible.

La courbe d'étalonnage du colorant Vert A diazo est construite en préparant des solutions de concentrations allant de 10 à 50 mg/L (10, 20, 30, 35, 40, 45 et 50 mg/L). La droite d'étalonnage du colorant VAG, obtenue à 652 nm, est présentée dans la figure IV.6.



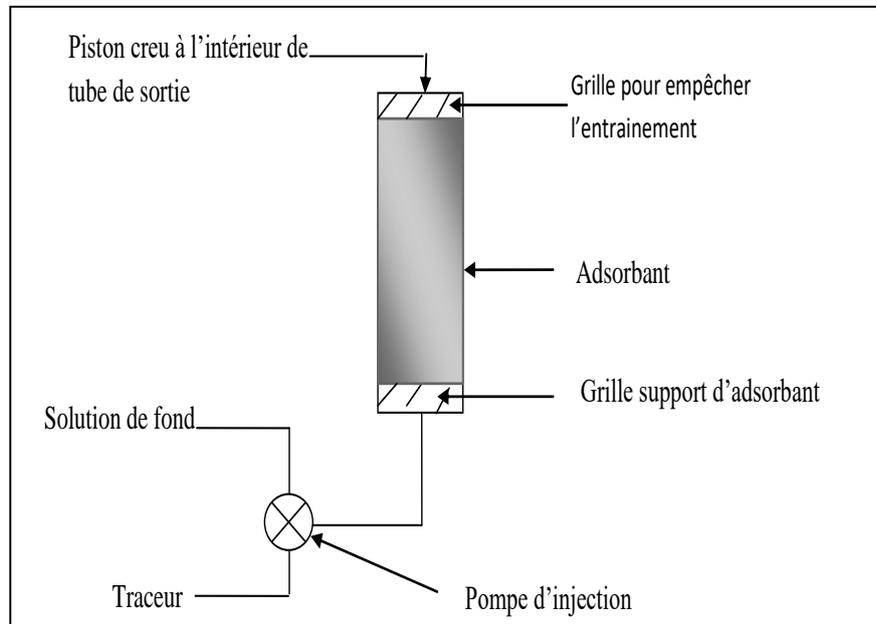
**Figure IV.6** : Courbe d'étalonnage du colorant Vert A diazo.

#### IV.7. Procédure expérimentale du processus d'adsorption en lit fixe

##### IV.7.1. Présentation du montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour réaliser les expériences d'adsorption en colonne comprend une pompe d'alimentation (Ismatec) assurant un débit constant à travers la colonne, un système d'injection des solutions (le traceur et la solution de fond) composé de vannes d'injection, et une colonne contenant les écailles de pomme de pin, comme le montre la figure IV.7.

La colonne utilisée est constituée d'un tube en plastique de diamètre interne de 1.4 cm et de longueur de 10.5 cm. À chaque extrémité de la colonne, des grilles à maillage très fin sont installées pour éviter toute perte de particules. L'alimentation de la colonne se fait de bas en haut. L'ensemble des transferts de fluide entre les éléments insérés dans le circuit est assuré par des tubes en plastique.



**Figure IV.7:** Montage utilisé pour réaliser les expériences en colonne

#### IV.7.2. Procédure expérimentale

En premier lieu, les colonnes sont remplies avec une masse  $M$  des écailles de pin. Dans toutes les expériences effectuées, le traceur utilisé est de l'eau additionnée de chlorure de calcium,  $\text{CaCl}_2$ . L'expérience d'adsorption en colonne se déroule en trois étapes :

1. Tout d'abord, la colonne est pré-conditionnée avec la solution de fond avec un débit constant ( $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M) pendant 18h.
2. Ensuite, la solution contenant le polluant (Vert A diazo) de concentration  $C_0$  est injectée avec le même débit de la solution de fond et sous forme d'une injection échelon jusqu'à ce que la concentration en sortie de colonne,  $C$ , soit identique à la concentration d'entrée initiale ( $C=C_0$ ).
3. Enfin, toutes les dix minutes, des fractions de liquide sont récupérées en sortie de colonne. Ces fractions collectées sont analysées par spectrophotomètre UV-visible ( $\lambda_{max} = 652 \text{ nm}$ ) pour obtenir le front de sorption.

## IV.8. Expériences réalisées au cours de cette étude

Dans cette partie du travail, nous allons présenter les principes de toutes les expériences réalisées : le point isoélectrique, l'isotherme d'adsorption, et l'influence de certains paramètres sur l'étalement de la courbe de percée. Toutes ces expériences ont été réalisées en mode dynamique en suivant la procédure expérimentale présentée dans la partie précédente.

Avant de commencer ces expériences, une solution mère du colorant Vert A diazo a été préparée en dissolvant celui-ci dans 1 L d'eau distillée. À partir de cette solution, nous avons réalisé des dilutions successives pour obtenir une série de solutions de concentrations précises. La solution de fond a été aussi préparée en dissolvant 0.555 g de  $\text{CaCl}_2$  dans 500ml d'eau distillée.

### IV.8.1. Détermination du pH au point de charge zéro ( $pH_{pzc}$ )

Le caractère acide ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique (PIE) ou par son point de charge nulle (PCN), définis comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle la surface du solide est électriquement neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et vice versa.

- ✚ Si  $\text{pH} < pH_{pzc}$  alors la charge nette est positive.
- ✚ Si  $\text{pH} > pH_{pzc}$  alors la charge nette est négative.

Le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des écailles de pin a été déterminé selon le protocole expérimental décrit par Nandi et al. (2009). Plusieurs solutions d'eau distillée, avec un pH compris entre 2 et 11 (ajusté par l'ajout de NaOH ou d'HCl à 0.1M), ont été préparées. Ensuite, une masse de 0.05g d'écailles de pin est mise en contact avec 50ml de chacune de ces solutions. Les suspensions ont été agitées pendant 24 h à température ambiante, puis le pH final a été mesuré. Le point de charge nulle a été déterminé en traçant la variante de ( $pH_f - pH_i$ ) en fonction du  $pH_i$  [102].

### IV.8.2. Isothermes d'adsorption

Afin de déterminer l'isotherme d'adsorption du colorant Vert A diazo sur les écailles de pin, des expériences en colonne ont été réalisées avec différentes concentrations initiales du colorant Vert A diazo (10, 40, 60, 80 et 100 mg/L). Ces expériences ont été effectuées en faisant circuler en continu une solution de Vert A diazo de concentration initiale constante à travers un lit fixe contenant les écailles de pin, de longueur constante ( $L=7\text{cm}$ ). Les fractions de liquide collectées à intervalles réguliers à la sortie de la colonne ont été analysées par spectrophotométrie UV-visible ( $\lambda_{max} = 652 \text{ nm}$ ). Les courbes de percée ont ensuite été

tracées pour chaque concentration initiale. En calculant les quantités d'adsorbant retenues à l'équilibre et la concentration du colorant à l'équilibre pour chaque concentration, on obtient l'isotherme d'adsorption du colorant Vert A diazo sur les écailles de pin.

La quantité d'adsorbant retenue à l'équilibre est calculée selon la relation suivante:

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (IV.3)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité d'adsorbant retenue à l'équilibre, [mg/g].

$q_{total}$  : Quantité totale du colorant adsorbé, [mg].

$m$  : Masse du lit, [g].

La quantité totale du colorant Vert A diazo adsorbé est calculée selon la relation suivante :

$$q_{total} = \frac{C_0 Q}{1000} \int_0^{t_{total}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (IV.4)$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale de l'alimentation, [mg/L].

$C$  : Concentration du colorant à la sortie du lit, [mg/L].

$Q$  : Débit d'alimentation, [ml/min].

La concentration du colorant VAD à l'équilibre est définie par la relation suivante :

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{eff}} 100 \quad (IV.5)$$

Avec :

$C_e$  : Concentration du colorant VAD à l'équilibre, [mg/L].

$m_{total}$  : Masse totale du soluté injectée dans le lit, [g].

$V_{eff}$  : Volume de l'effluent, [mL].

La masse totale du soluté injectée dans le lit et le volume de l'effluent sont calculés à partir de ces deux équations :

$$m_{total} = C_0 Q t_{total} \quad (IV.6)$$

$$V_{eff} = Q t_{total} \quad (IV.7)$$

### IV.8.3. Etude l'influence de certains paramètres opératoires sur la courbe de percée

Dans cette partie d'étude, nous présentons les différents modes opératoires à suivre pour examiner l'influence de certains paramètres opératoires tels que le débit d'alimentation, la concentration initiale de la solution, le pH de la solution, la hauteur de la colonne et le diamètre de la colonne sur l'étalement de la courbe de percée.

#### IV.8.3.1. Effet du débit

Pour étudier l'effet du débit sur l'étalement de la courbe de percée, une colonne d'une hauteur fixe ( $L=7$  cm), remplie avec des écailles de pomme de pin comme adsorbant naturel, a été préparée. Une solution de colorant Vert A diazo, préparée à une concentration initiale constante ( $C_0=40$  mg/L), a été introduite dans la colonne à différents débits contrôlés ( $Q=0.4$ ,  $0.8$  et  $Q=1.2$  mL/min). Les échantillons d'effluent ont été collectés à des intervalles réguliers à la sortie de la colonne et la concentration résiduelle de colorant dans chaque échantillon a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Les courbes de percée ont ensuite été tracées pour chaque débit.

#### IV.8.3.2. Effet du pH de la solution

L'effet du pH de la solution sur l'étalement de la courbe de percée a été étudié en utilisant un dispositif d'adsorption en lit fixe. Une colonne de hauteur et de diamètre fixes ( $L=7$  cm et  $D=1.4$  cm), remplie avec des écailles de pomme de pin, a été utilisée. Des solutions de colorant Vert A diazo ont été préparées à une concentration initiale constante ( $C_0=40$  mg/L), mais ajustées à différents niveaux de pH en utilisant des solutions appropriées d'HCl (0.1M) ou de NaOH (0.1M). Les solutions ont ensuite été introduites dans la colonne à un débit constant ( $Q=0.4$  mL/min). Les fractions collectées ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre.

#### IV.8.3.3. Effet de la hauteur de la colonne

Pour étudier l'effet de la hauteur de la colonne sur l'étalement de la courbe de percée, le dispositif d'adsorption en lit fixe décrit dans la partie précédente (partie IV.7.1) a été utilisé. Des colonnes de différentes hauteurs (3, 5 et 7cm) ont été remplies avec des écailles de pomme de pin. Les solutions de colorant Vert A diazo ont été préparées à une concentration initiale fixe ( $C_0=40$  mg/L) et introduites en continu dans les colonnes à un débit constant ( $Q=0.4$  mL/min). Les échantillons d'effluent ont été collectés à intervalles réguliers à la sortie des colonnes. La concentration résiduelle de colorant a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Les données obtenues ont permis de tracer les courbes de percée pour chaque hauteur de colonne.

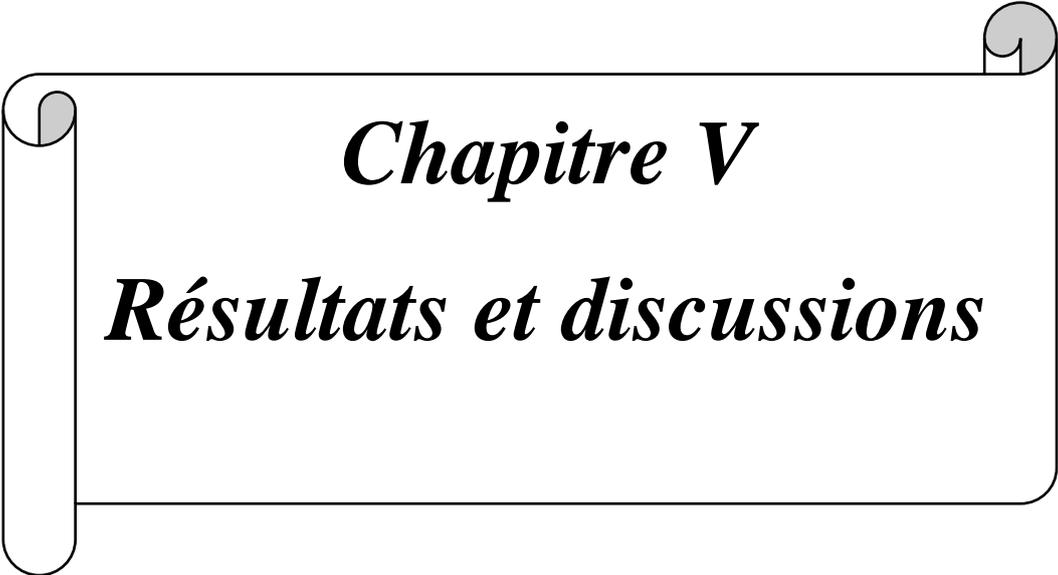
#### IV.8.3.4. Effet du diamètre de la colonne

Pour étudier l'effet du diamètre de la colonne sur l'étalement de la courbe de percée, plusieurs colonnes de diamètres différentes (0.9, 1.4 et 1.9 cm) mais de hauteur fixe ont été préparées et remplies avec des écailles de pomme de pin. Des solutions de colorant Vert A diazo, préparées à une concentration initiale constante ( $C_0=40$  mg/L), ont été introduites dans chaque colonne à un débit constant ( $Q=0.4$  mL/min). L'effluent a été collecté à intervalles

réguliers à la sortie de chaque colonne, et la concentration résiduelle de colorant a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Les courbes de percée ont été tracées pour chaque diamètre de colonne.

#### **IV.9. Conclusion**

Ce chapitre a fourni une vue complète des matériels et des méthodes expérimentales utilisées pour étudier l'adsorption du colorant Vert A diazo sur les écailles de pomme de pin, contribuant ainsi à la compréhension et à l'amélioration des processus de traitement des eaux usées industrielles. Les recherches antérieures ont démontré le potentiel des écailles de pomme de pin en tant que matériau d'adsorption écologique et économique.



*Chapitre V*

*Résultats et discussions*

## Chapitre V

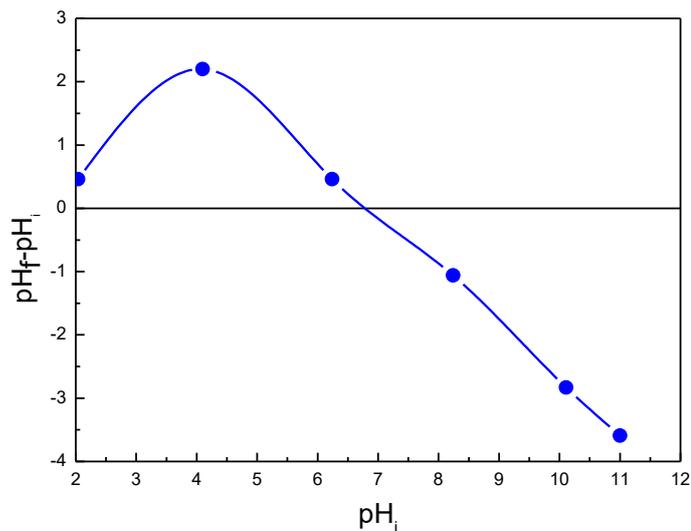
### Résultats et discussions

#### V.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption du colorant Vert A diazo sur un adsorbant naturel : les écailles de pomme de pin. En premier lieu, nous déterminerons le pH du point de charge zéro des écailles de pomme de pin, correspondant à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Par la suite, nous tracerons les courbes de percée selon différentes conditions opératoires telles que la concentration initiale de la solution, le pH, la longueur de la colonne, le débit et le diamètre de la colonne. Les paramètres caractérisant les courbes de percée seront également déterminés. Enfin, nous conclurons ce travail par la détermination de l'isotherme d'adsorption. Les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption seront ensuite analysées en utilisant plusieurs modèles tels que le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin, le modèle d'Elovich et le modèle de Dubinin-Radushkevich.

#### V.2. Détermination du pH au point de charge zéro

Le pH au point de charge zéro ( $pH_{PCZ}$ ) a été déterminé en suivant le protocole expérimental décrit dans la section IV.8.1. La courbe permettant de déterminer ce point est présentée dans la figure V.1. Ce pH est atteint lorsque la différence entre le pH final et le pH initial ( $pH_f - pH_i$ ) est nulle, c'est-à-dire ce pH correspondant au point d'intersection de la courbe  $(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$  avec l'axe des abscisses.



**Figure V.1** : Détermination du point isoélectrique des écailles de la pomme de pin.

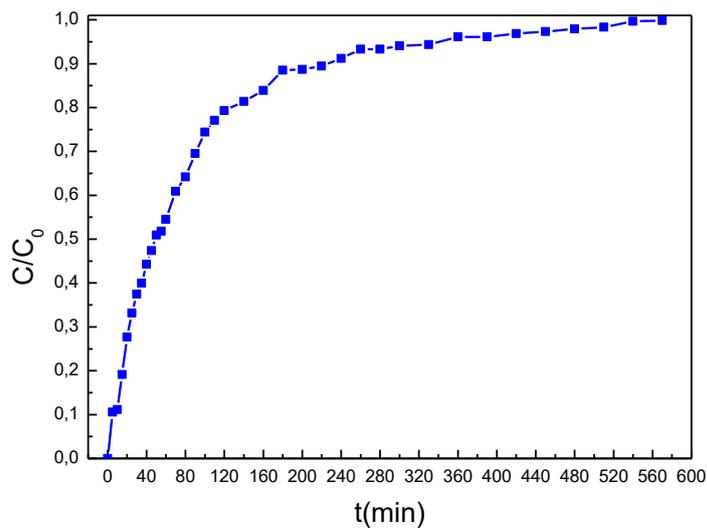
D'après cette figure, on remarque que l'adsorbant utilisé dans cette étude, les écailles de pomme de pin, possède un  $pH$  au point de charge zéro,  $pH_{PCZ}$ , égal à 6.75. À partir de cette valeur, on peut dire que pour des valeurs de  $pH$  inférieures à 6.75, la surface des écailles de pomme de pin est chargée positivement, ce qui entraîne une interaction électrostatique avec des colorants chargés négativement. Inversement, pour des valeurs de  $pH$  supérieures à 6.75, la surface est chargée négativement, ce qui provoque une interaction électrostatique avec des colorants chargés positivement.

### V.3. Détermination de la courbe de percée

La courbe de percée (ou courbe de rupture) est un graphique qui représente la concentration d'un adsorbant dans l'effluent en fonction du temps ou du volume d'effluent passé à travers la colonne d'adsorption. Cette courbe est essentielle pour comprendre la performance d'un système d'adsorption.

Les courbes de percée du colorant Vert A diazo ont été obtenues en faisant circuler en continu une solution de Vert A diazo de concentration initiale constante à travers un lit fixe de longueur constante, en suivant le protocole expérimental décrit dans la section IV.7.2. On mesure la concentration  $C$  au fil du temps à la sortie de la colonne. Lorsque la concentration atteint la valeur initiale ( $C = C_0$ ), le système est arrêté. La courbe de percée est tracée en représentant la concentration réduite ( $C/C_0$ ) en fonction du temps.

La figure suivante représente un exemple des courbes de percée obtenues dans ce travail. Cette courbe a été obtenue pour une concentration initiale de 40 mg/L, un débit de 0.5 mL/min, une longueur de colonne de 5 cm et un  $pH$  neutre.



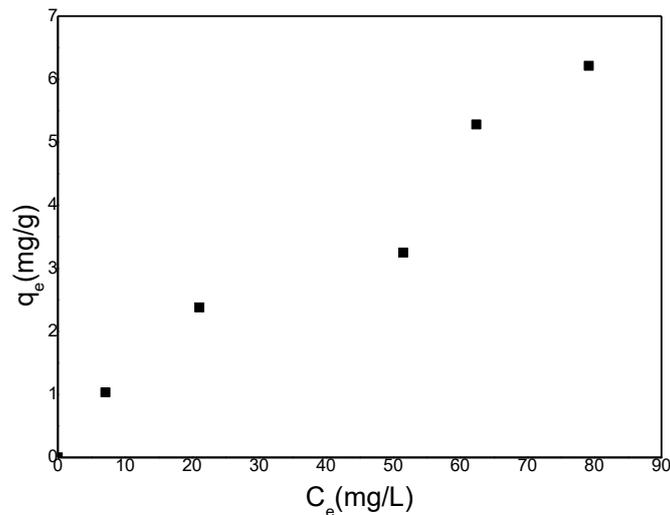
**Figure V.2.** Courbe de percée obtenue pour : une concentration initiale de VAD de 40 mg/L, un débit de 0.5 mL/min, une longueur de colonne de 5 cm et un pH neutre.

D'après cette figure on constate que :

- La courbe de percée a une forme asymétrique, ce qui indique que l'adsorption est non linéaire et/ou que la réaction d'adsorption est contrôlée cinétiquement (diffusion externe et/ou interne).
- Le point de percée est atteint rapidement ( $t_b=4.74$  min). Cela peut être expliqué par l'hydrophobicité de la surface des écailles de pomme de pin.
- Le temps de saturation est atteint lentement ( $t_c=341.35$ min), ce qui indique une bonne affinité entre l'adsorbant-l'adsorbat (les écailles de pin- le Vert A diazo).
- Le temps nécessaire pour attendre la totalité de la courbe de percée est de 570 minutes.

#### V.4. Détermination de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme expérimentale de l'adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin a été déterminée pour une gamme de concentrations initiales variant de 10 à 100 mg/L. Dans ce cas les autres paramètres sont maintenus constants :  $L=7$ cm,  $Q=0.5$  mL/min, pH neutre et  $D=1.4$  cm. L'isotherme obtenue est représentée sur la figure V.3.



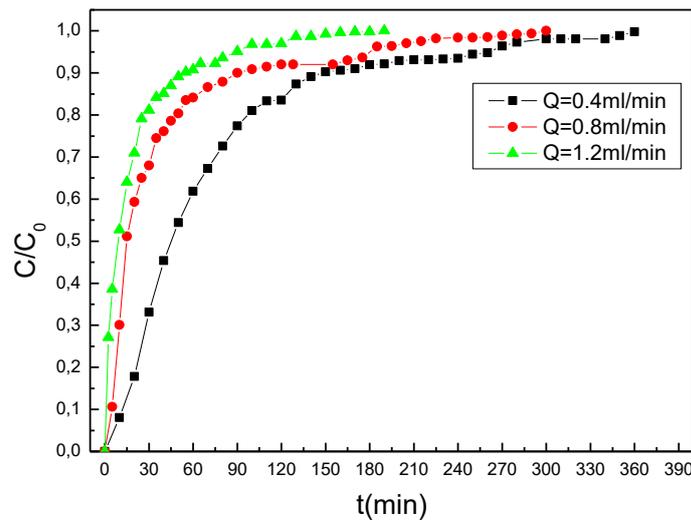
**Figure V.3.** Isotherme d'adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin.

D'après cette figure on remarque que dans cette gamme de concentrations, la capacité d'adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin augmente avec l'augmentation de la concentration, ce qui implique une adsorption favorable. Pour identifier l'isotherme qui représente le mieux l'adsorption du colorant VAD par les écailles de pin, ces données expérimentales seront ultérieurement ajustées par plusieurs modèles (voir la partie III.3.7.3).

## V.5. Effet des conditions opératoires sur les courbes de percée

### V.5.1. Effet du débit de la solution

Le débit d'alimentation est un paramètre crucial qui influence la capacité d'adsorption. L'effet de ce paramètre sur la courbe de percée a été étudié en le faisant varier entre 0.4 et 1.2 mL/min. Les autres paramètres, tels que la hauteur et le diamètre de la colonne, la concentration initiale et le pH de la solution, ont été maintenus constants ( $H = 7$  cm,  $C_0 = 40$  mg/L,  $D = 1.4$  cm et pH neutre). Les courbes de percée obtenues dans ces conditions sont présentées dans la figure suivante.



**Figure V.4.** Effet du débit sur les courbes de percée ( $H=7$  cm,  $C_0=40$  mg/L,  $D=1.4$  cm et pH neutre).

Selon cette figure, on remarque que l'impact du débit sur la forme de la courbe de percée est très apparent. En effet, un débit plus élevé tend à déplacer la courbe de percée vers la gauche, c'est-à-dire que la courbe de percée devient de plus en plus verticale.

À des débits plus élevés, le temps de résidence du fluide dans la colonne est plus court, ce qui entraîne une adsorption moins complète de l'adsorbant et accélère ainsi le point de percée. De plus, le gradient de concentration entre l'adsorbant et l'adsorbant est également plus prononcé, ce qui peut accélérer la saturation des sites d'adsorption. Par conséquent, la transition de l'adsorption complète à l'apparition de l'adsorbant dans l'effluent se produit sur une période de temps plus courte.

Les valeurs expérimentales issues des courbes de percée relatives à l'effet du débit de la solution de VAD sont répertoriées dans le tableau suivant.

**Tableau V.1.** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du colorant Vert Adiazol déterminés à différents débits.

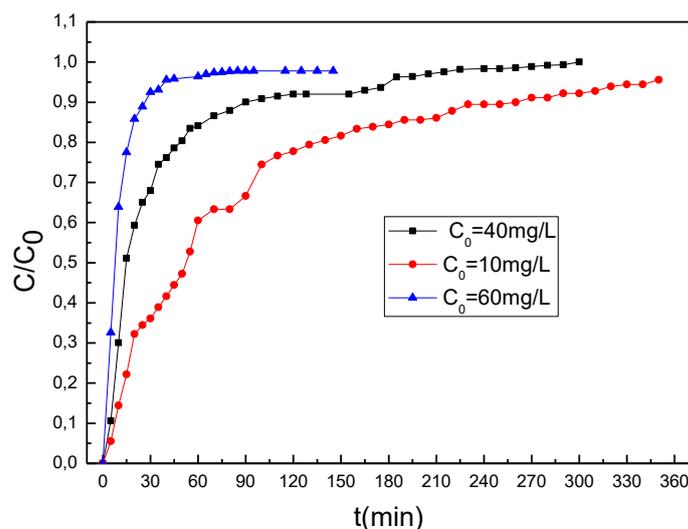
$C_0$ (mg/L)	$Q$ (ml/min)	$H$ (cm)	$t_b$ (min)	$t_e$ (min)	$\mu_1$ (min)	$V_{eff}$ (mL)	ZTM (cm)	$q_{eq}$ (mg/g)	R%
40	0.4	7	12	261.125	71.163	0.144	6.678	2.562	19.767
40	0.8	7	4.942	180.25	38.634	0.24	6.808	2.201	17.171
40	1.2	7	4.369	99.313	25.725	0.24	6.692	2.198	16.078

À partir de ce tableau, plusieurs observations peuvent être faites :

- L'augmentation du débit d'injection de la solution de VAD a provoqué une diminution du temps de percée, du temps de saturation, du temps de séjour, et de la quantité de VAD retenue par les écailles de pin.
- Le rendement d'adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin diminue avec l'augmentation du débit, car les molécules d'adsorbant ont moins de temps pour interagir avec l'adsorbant pendant leur passage à travers la colonne. Le meilleur rendement d'adsorption du colorant VAD sur notre adsorbant a été enregistré avec un débit de 0.4 ml/min (19.767%).
- Le maximum de la quantité adsorbée a été obtenu pour un débit de 0.4 ml/min (2.562 mg/g des écailles de pin). Par conséquent, un débit élevé diminue la résistance du film externe (transfert de masse par diffusion), ce qui entraîne une saturation rapide de la colonne. En revanche, un débit faible augmente le temps de séjour dans la colonne, favorisant ainsi un transfert de masse accru dans les pores et permettant au VAD d'accéder à davantage de sites actifs de l'adsorbant.

### V.5.2. Effet de la concentration initiale

L'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant Vert A diazo (VAD) sur la courbe de percée a été réalisée avec les conditions opératoires suivantes : un débit d'alimentation  $Q = 0.8$  ml/min, une hauteur  $H=7$  cm, un diamètre  $D=1.4$  cm et un pH neutre. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.5.



**Figure V.5** .Effet de la concentration initiale sur les courbes de percée ( $Q= 0.8$  ml/min,  $H= 7$  cm,  $D=1.4$  cm et pH neutre).

Selon cette dernière figure, on remarque que l'effet de la concentration initiale sur la courbe de percée dans le processus d'adsorption est significatif. On observe également qu'une concentration initiale plus élevée de l'adsorbat peut entraîner une courbe de percée plus abrupte, déplacée vers la gauche. Cela indique que la transition de l'état où l'adsorbat est complètement retenu dans la colonne à l'état où il apparaît dans l'effluent se produit plus rapidement. Cette observation s'explique par une saturation plus rapide des sites d'adsorption disponibles, car une plus grande quantité de l'adsorbat est disponible pour être adsorbée dès le début. En d'autres termes, le point de percée (le moment où l'adsorbat commence à apparaître dans l'effluent) survient plus tôt.

Les paramètres calculés à partir des courbes de percée obtenues à différentes concentrations initiales sont répertoriés dans le tableau V.2.

**Tableau V.2.** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du colorant Vert A diazo déterminés à différentes concentrations initiales.

$C_0$ (mg/L)	Q (ml/min)	H (cm)	$t_b$ (min)	$t_e$ (min)	$\mu_1$ (min)	$V_{eff}$ (mL)	ZTM (cm)	$q_{eq}$ (mg/g)	R%
10	0.8	7	9.652	327.9	101.405	0.296	6.794	1.590	27.407
40	0.8	7	4.942	180.25	38.634	0.24	6.808	2.201	17.171
60	0.8	7	1.532	45.045	28.864	0.116	6.762	2.771	11.546
10	0.5	7	10	312.9	104.612	0.19	6.776	1.025	27.529
40	0.5	7	4.951	355.5	59.509	0.285	6.903	2.380	16.531
60	0.5	7	4.0025	99.646	53.736	0.183	6.7188	3.247	14.722

Ce tableau démontre que l'augmentation de la concentration initiale de la solution de VAD entraîne :

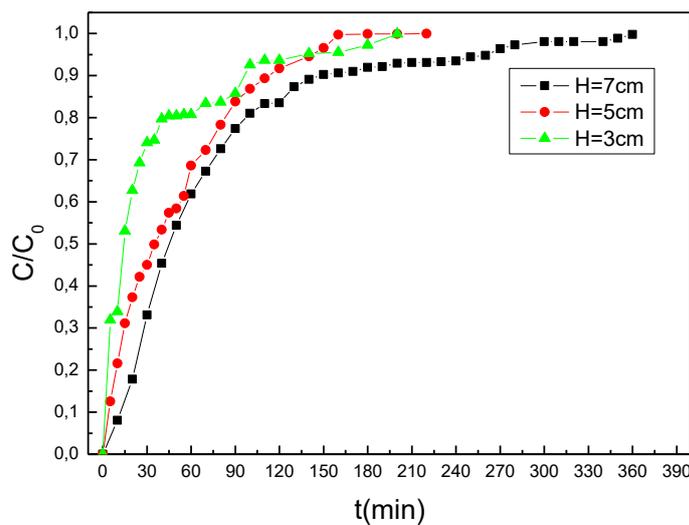
- La diminution du temps de percée, du temps de saturation, du temps de séjour et du rendement. Cet effet a déjà été expliqué par la disponibilité d'une plus grande quantité de l'adsorbat pour être adsorbée dès le début.
- L'augmentation de la quantité de VAD retenue par les écailles de pin. Cette observation indique que l'adsorption de VAD sur les écailles de pin est favorable.

Le meilleur rendement d'adsorption du colorant VAD a été observé pour une concentration initiale de VAD égale à 10 mg/L (27.529 %). Le maximum de la

quantité adsorbée a été obtenu pour une concentration initiale égale à 60 mg/L (3.247 mg/g des écailles de pin).

### V.5.3. Effet de la hauteur de la colonne

L'effet de la hauteur de la colonne sur la courbe de percée a été étudié en faisant passer une solution de VAD de concentration initiale constante ( $C_0=40$  mg/L) avec un débit constant ( $Q=0.4$  mL/min) à travers des lits fixes de hauteur variant entre 3 et 7 cm. Les courbes de percée obtenues sont présentées dans la figure V.6.



**Figure V.6** .Effet de la hauteur de la colonnesur les courbes de percée ( $Q= 0.4$  mL/min,  $C_0=40$  mg/L,  $D=1.4$  cm et pH neutre).

Avec une colonne plus haute, la courbe de percée a tendance à s'étaler davantage. Cela est dû à un temps de contact plus long entre le fluide et l'adsorbant. De plus, la saturation se produit de manière plus uniforme à travers la colonne, retardant ainsi le point de percée et rendant la courbe moins abrupte et plus étirée. En conséquence, cela indique une saturation progressive et plus lente du lit d'adsorbant.

Les valeurs expérimentales obtenues à partir des courbes de percée, montrant l'influence de la hauteur du lit, sont présentées dans le tableau suivant.

**Tableau V.3.** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du colorant Vert A diazo déterminés à différentes hauteurs du lit.

$C_0$ (mg/L)	Q (ml/min)	H (cm)	$t_b$ (min)	$t_e$ (min)	$\mu_1$ (min)	$V_{eff}$ (mL)	ZTM (cm)	$q_{eq}$ (mg/g)	R%
40	0.4	7	12	261.125	71.163	0.144	6.678	2.562	34.112
40	0.4	5	4.797	142.267	65.454	0.285	4.831	2.173	32.727
40	0.4	3	1.567	136.94	50.230	0.1	2.966	1.793	25.115

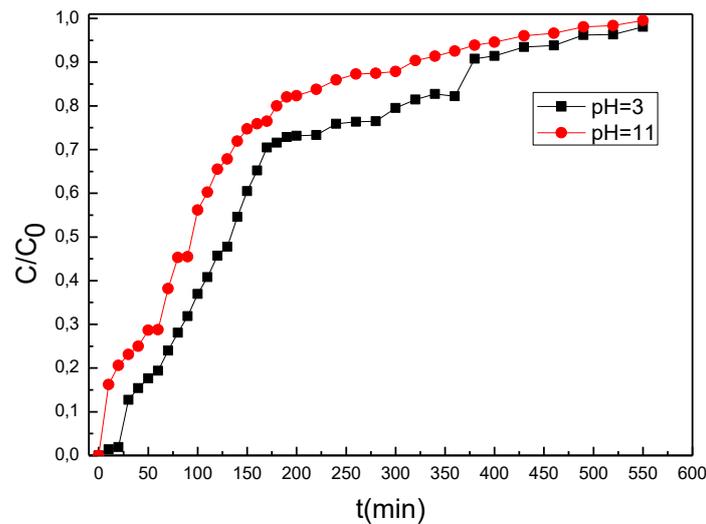
Le tableau V.3 montre que l'augmentation de la hauteur de la colonne entraîne:

- Une augmentation du temps de percée, du temps de saturation, du temps de séjour, de la quantité de VAD retenue par les écailles de pin et du rendement. Cet effet est dû à l'augmentation du temps de contact entre le fluide et l'adsorbant, en raison de la présence d'une plus grande quantité d'adsorbant, ce qui augmente la capacité totale du système à retenir les solutés. Cela retarde la saturation du lit et favorise une adsorption plus complète des solutés.
- L'augmentation de la zone de transfert de masse. Cela est dû au fait que la masse du soluté doit parcourir une plus grande distance à travers la colonne, ce qui peut conduire à une plus grande interaction entre le soluté et l'adsorbant.

Le maximum de la quantité adsorbée et le meilleur rendement d'adsorption du colorant VAD ont été enregistrés pour une hauteur de colonne égale à 7 cm (2.562 mg/g des écailles de pin, 34.112 %).

#### V.5. 4. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est un facteur critique pouvant considérablement influencer l'efficacité du processus d'adsorption. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'étalement de la courbe de percée, nous avons fait varier le pH de la solution entre 3 et 11. Le pH de la solution a été ajusté par l'ajout d'HCl (0.1 M) ou de NaOH (0.1 M). La figure V.7 représente les courbes de percée obtenues pour les deux valeurs de pH (3 et 11).



**Figure V.7.** Effet du pH de la solution sur les courbes de percée ( $Q=0.4$  mL/min,  $H=7$  cm,  $C_0=40$  mg/L et  $D=1.4$  cm).

Selon cette dernière figure, il est observé que le pH de la solution exerce une influence significative sur la courbe de percée. En effet, un environnement acide tend à décaler la courbe de percée vers la droite, ce qui signifie qu'elle devient plus étalée.

À un pH inférieur au point de charge zéro ( $pH < pH_{PCZ}$ ), la surface de l'adsorbant est protonée, favorisant l'adsorption du colorant VAD, qui est un colorant anionique. Dans cet intervalle de pH, le colorant VAD et l'adsorbant présentent des charges opposées, maximisant l'attraction électrostatique. Cela améliore l'adsorption et retarde la percée. Par conséquent, notre colorant sera mieux adsorbé pour des valeurs de pH inférieures à  $pH_{PCZ}$ .

Les paramètres obtenus à partir des courbes de percée à différentes valeurs de pH sont répertoriés dans le tableau V.4.

**Tableau V.4.** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du Vert A diazo déterminés à différentes valeurs de pH.

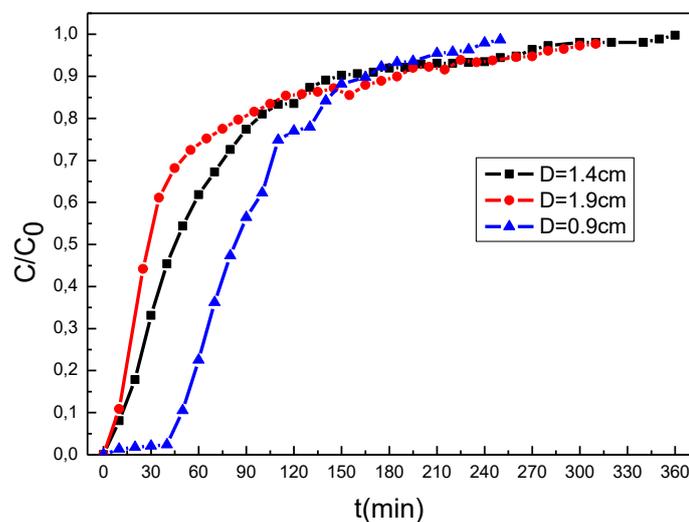
$C_0$ (mg/L)	$Q$ (ml/min)	pH	$t_b$ (min)	$t_e$ (min)	$\mu_1$ (min)	$V_{eff}$ (mL)	ZTM (cm)	$q_{eq}$ (mg/g)	R%
40	0.4	3	27.5	475	323.15	0.22	6.595	10.341	58.756
40	0.4	4	8.183	553.24	302.80	0.228	6.8984	9.690	53.123
40	0.4	10	7.052	426.5	148.75	0.152	6.884	4.760	32.338
40	0.4	11	6.162	408.4	122.43	0.172	6.894	3.918	30.608

Ce tableau démontre que l'augmentation du pH de la solution de VAD entraîne une diminution du temps de percée, du temps de séjour, du rendement et de la quantité de VAD retenue par les écailles de pin. Cet effet s'explique par le fait qu'à pH acide, le colorant VAD et l'adsorbant (les écailles de pin) ont des charges opposées, ce qui entraîne une interaction électrostatique favorable avec le colorant. Cette observation indique que l'adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin est optimale à des pH acides, où l'adsorbant a une affinité maximale pour le colorant.

Le meilleur rendement d'adsorption du colorant VAD et la quantité maximale adsorbée ont été enregistrés à un pH très acide, pH égal à 3 (10.341 mg/g des écailles de pin, 58.756%).

### V.5. 5. Effet de diamètre de la colonne

Trois diamètres de colonne (0,9, 1.4 et 1.9 cm) ont été utilisés pour étudier l'effet du diamètre du lit sur l'adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin. Ces expériences ont été réalisées en utilisant la même masse d'adsorbant, un débit de 0.4 mL/min et une concentration initiale de VAD de 40 mg/L. Les courbes de percée obtenues pour ces trois diamètres sont présentées dans la figure V.8.



**Figure V.8.** Effet du diamètre de la colonne sur les courbes de percée ( $Q = 0.4$  mL/min,  $C_0 = 40$  mg/L et pH neutre).

D'après la figure V.8, on remarque qu'un diamètre plus élevé tend à déplacer la courbe de percée vers la gauche, ce qui signifie que le point de percée est atteint plus rapidement. Lorsqu'on augmente le diamètre de la colonne, la surface disponible pour l'interaction entre la solution d'adsorbant et l'adsorbant augmente également. Un diamètre plus

élevé peut favoriser un meilleur transfert de masse global, car il y a une plus grande section transversale pour le passage du fluide, ce qui peut réduire les limitations dues à la diffusion.

L'augmentation du diamètre de la colonne peut également accentuer les effets de dispersion radiale, où les molécules de soluté se dispersent non seulement le long de l'axe axial mais aussi le long de l'axe radial de la colonne. Cela peut entraîner une courbe de percée moins étalée et plus abrupte.

En revanche, pour la même masse d'adsorbant, l'augmentation de la hauteur peut accentuer les effets de dispersion axiale, où les molécules de soluté se dispersent le long de l'axe de la colonne. Cela peut entraîner une courbe de percée plus étalée et moins abrupte, mais aussi une utilisation plus efficace de l'adsorbant.

Les valeurs expérimentales obtenues des courbes de percée relatives à l'effet du diamètre de la colonne sont rassemblées dans le tableau suivant.

**Tableau V.5 :** Paramètres expérimentaux des courbes de percée du colorant Vert A diazodéterminés à différents diamètres de colonne.

$C_0$ (mg/L)	Q (ml/min)	D (cm)	$t_b$ (min)	$t_e$ (min)	$\mu_1$ (min)	$V_{eff}$ (mL)	ZTM (cm)	$q_{eq}$ (mg/g)	R%
40	0.4	0.9	49.357	206.308	95.190	0.1	5.325	3.046	38.076
40	0.4	1.4	12	261.125	71.163	0.144	6.678	2.562	19.767
40	0.4	1.9	9.225	272.1	56.402	0.124	6.763	1.85	18.194

D'après ce dernier tableau, on observe que l'augmentation du diamètre de colonne entraîne :

- La diminution du temps de percée, du temps de séjour, de la quantité de VAD retenue par les écailles de pin et du rendement. Cet effet est dû à l'existence d'une plus grande section transversale pour le passage du fluide, ce qui peut favoriser l'interaction entre la solution d'adsorbant et l'adsorbant.
- L'augmentation de la zone de transfert de masse. Cela est dû au fait que lorsque le diamètre de la colonne augmente, la surface disponible pour l'interaction entre la solution d'adsorbant et l'adsorbant augmente également. Cela peut potentiellement élargir la zone de transfert de masse en permettant à plus de molécules d'adsorbant d'interagir simultanément avec l'adsorbant à travers la colonne.

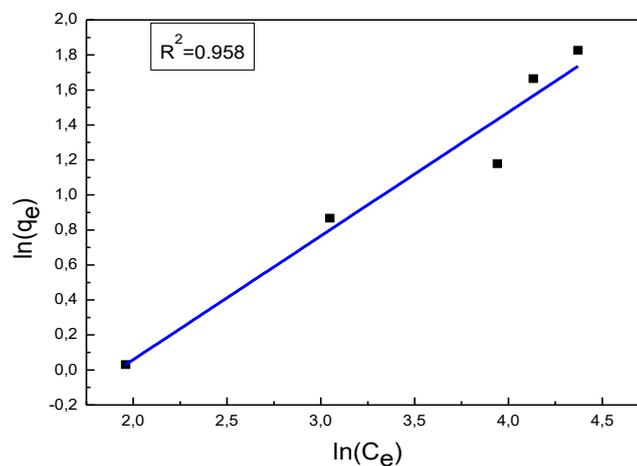
Le maximum de la quantité adsorbée et le meilleur rendement d'adsorption du colorant VAD ont été enregistrés pour un diamètre de colonne de 0.9 cm (3.046 mg/g des écaillés de pin, 38.076 %).

## V.6. Modélisation de l'isotherme

Afin d'identifier le modèle représentant le mieux l'isotherme d'adsorption du colorant Vert A diazo sur les écaillés de pin, tous les modèles présentés dans le troisième chapitre ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales de l'isotherme.

### V.6.1. Modèle de Freundlich

La modélisation des données expérimentales selon l'équation de Freundlich est illustrée dans la figure suivante, Cette figure ne montre pas une répartition linéaire pour ce colorant.



*Figure V.9:* Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich.

### V.6.2. Modèle de Langmuir

La modélisation des données expérimentales selon les cinq formes linéaires de l'équation de Langmuir est présentée dans les cinq figures suivantes. Ces figures révèlent que seules les formes linéaires de Langmuir de type I et II présentent des valeurs de  $R^2$ , facteur de régression, proches de 1.

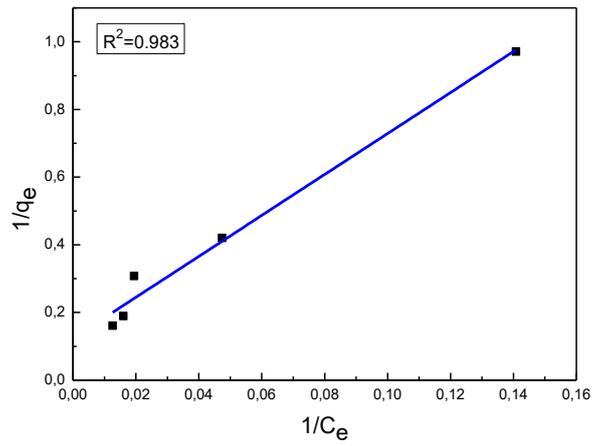


Figure V.10: Forme linéaire de Langmuir type I.

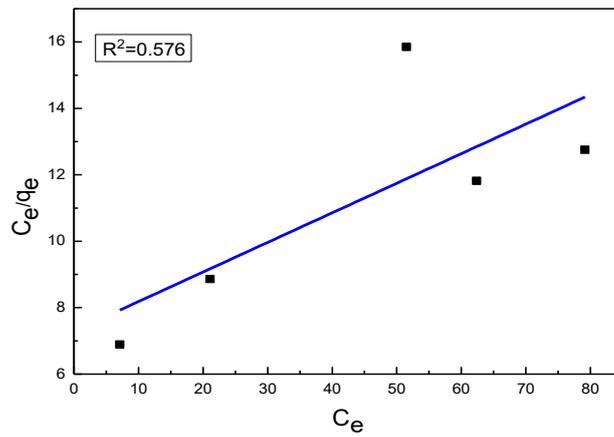


Figure V.11: Forme linéaire de Langmuir type II.

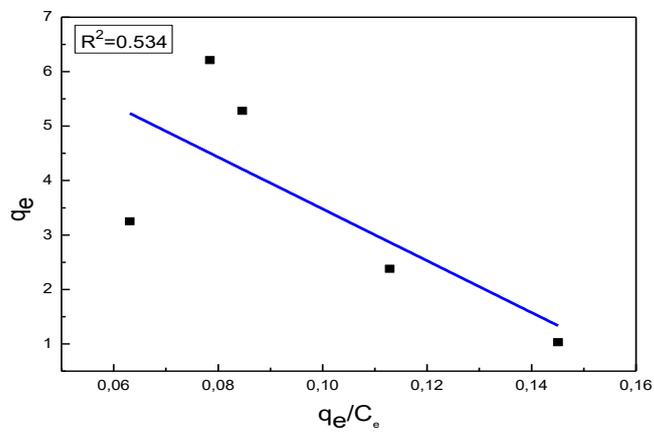
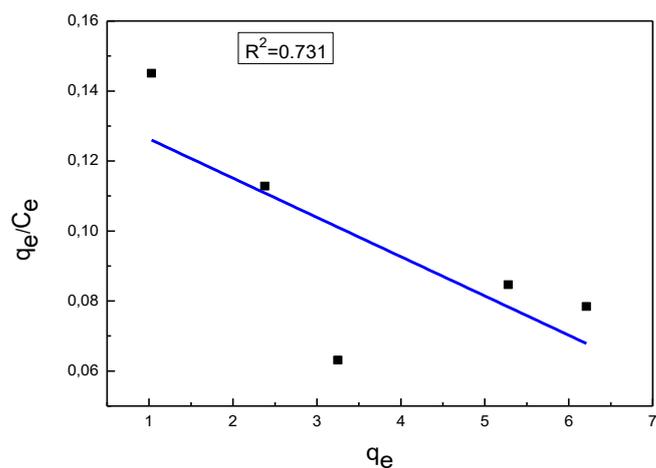
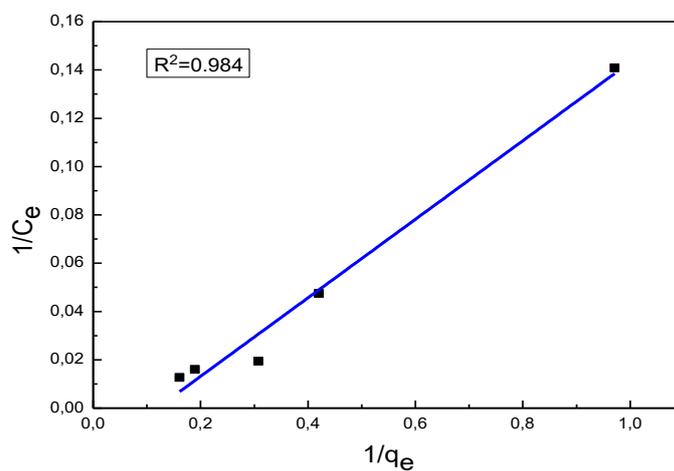


Figure V.12: Forme linéaire de Langmuir type III.



**Figure V.13:** Forme linéaire de Langmuir type IV.



**Figure V.14:** Forme linéaire de Langmuir type V.

### V.6.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin a également été utilisé pour modéliser les données expérimentales. Selon la forme linéaire de ce modèle, la figure suivante est obtenue. Cependant, cette figure ne montre pas une répartition linéaire pour le colorant VAD.

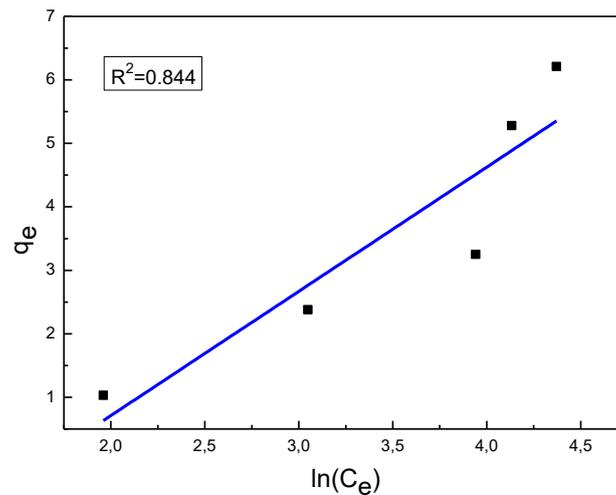


Figure V.15 : Forme linéaire de Temkin.

#### V.6.4. Modèle d'Elovich

La modélisation des données expérimentales selon le modèle d'Elovich est illustrée dans la figure suivante. Cette figure ne présente pas une distribution linéaire.

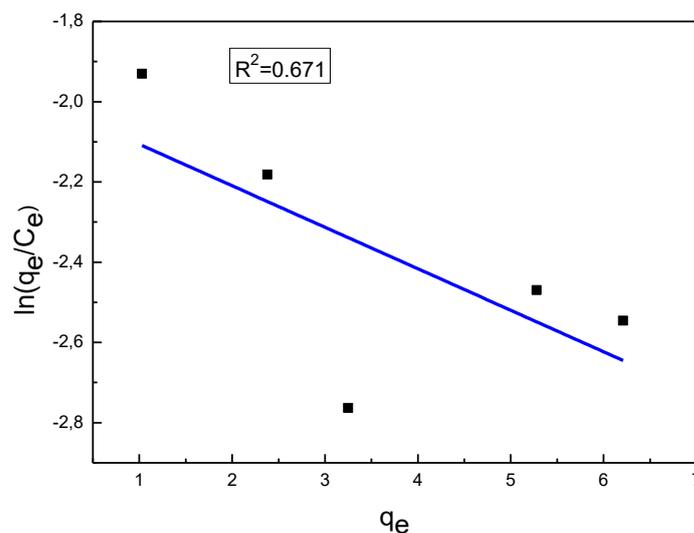


Figure V.16: Forme linéaire de l'isotherme d'Elovich.

#### V.6.5. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich a été employé pour modéliser les données expérimentales de l'adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin. La représentation graphique de cette modélisation est présentée dans la figure suivante. Cette figure ne démontre pas une distribution linéaire.

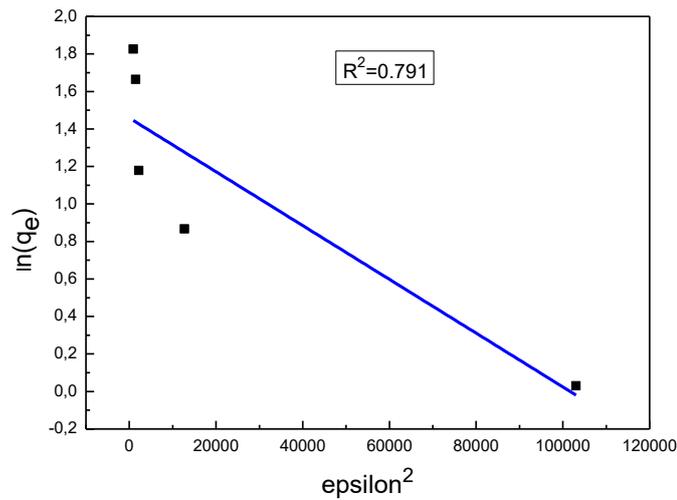


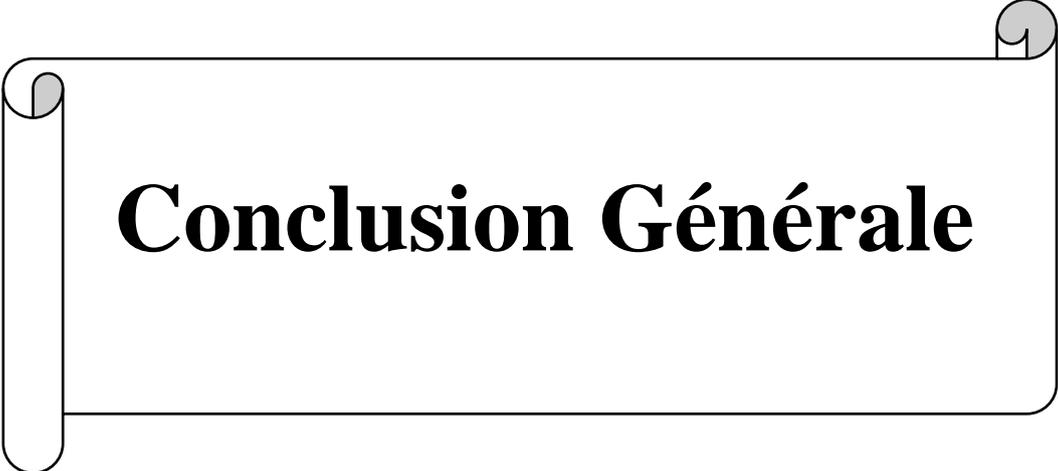
Figure V.17: Forme linéaire de l’isotherme de Dubinin-Radushkevich.

Pour analyser ces résultats obtenus, nous avons regroupés toutes les valeurs de  $R^2$  dans le tableau suivant.

Tableau V.6 : Paramètres des modèles modélisant l’isotherme d’adsorption du colorant VAD sur les écailles de pin.

Modèles	Valeurs				
<b>Freundlich</b>	Paramètres	$n$	$k_f [mg^{1-(1/n)} l^{1/n} g^{-1}]$	$R^2$	
	Valeurs	1.415	0.258	0.958	
<b>Langmuir</b>	Paramètres	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L (L/mg)$	$R^2$	
	<b>I</b>	<b>Valeurs</b>	<b>8.078</b>	<b>0.0205</b>	<b>0.983</b>
	<b>II</b>		11.322	0.0122	0.576
	<b>III</b>		8.235	0.0215	0.534
	<b>IV</b>		12.258	0.0112	0.731
	<b>V</b>		<b>8.398</b>	<b>0.0194</b>	<b>0.984</b>
<b>Temkin</b>	Paramètres	$\Delta Q$ (kJ/mol)	$K_o (L/mg)$	$R^2$	
	Valeurs	10.451	0.195	0.844	
<b>Elovich</b>	Paramètres	$q_{max}$ (mg/g)	$K_e (L/mg)$	$R^2$	
	Valeurs	9.669	0.014	0.451	
<b>D-R</b>	Paramètres	$q_{max}$ (mg/g)	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	$R^2$	
	Valeurs	4.299	$1.43 \cdot 10^{-5}$	0.791	

En comparant les différentes valeurs des coefficients de régression ( $R^2$ ) obtenues par l'application des différentes formes linéaires des modèles d'isotherme d'adsorption du colorant Vert A diazo sur les écailles de pin, on peut conclure que le modèle qui décrit le mieux l'isotherme d'adsorption de ce colorant est celui de Langmuir de type V et I, avec un facteur de régression  $R^2$  de type V égal à 0.984 et de type I égale à 0.983. Les paramètres du modèle de Langmuir de type V sont les suivants :  $q_{max} = 8.398 \text{ mg/g}$  et  $K_L = 0.0194 \text{ L/mg}$ . Les paramètres de modèle de Langmuir de type de I sont les suivants :  $q_{max} = 8.078 \text{ mg/g}$  et  $K_L = 0.0205 \text{ L/mg}$ .



# **Conclusion Générale**

## **Conclusion générale**

Dans l'industrie du tannage, les pertes de colorants lors des processus de teinture du cuir sont considérables. Ces colorants, souvent déversés dans les eaux usées, présentent des risques importants pour l'environnement et la santé publique. En effet, ils contiennent fréquemment des substances nocives qui, une fois libérées dans les cours d'eau, peuvent contaminer les écosystèmes aquatiques et entraîner des conséquences néfastes sur la faune et la flore locales. Pour remédier à cette problématique, l'adsorption se révèle être une méthode de dépollution des eaux usées particulièrement efficace. Cette méthode, à la fois simple et économique, s'adapte à une large gamme de conditions de traitement, offrant ainsi une solution viable pour la gestion des effluents de l'industrie du tannage.

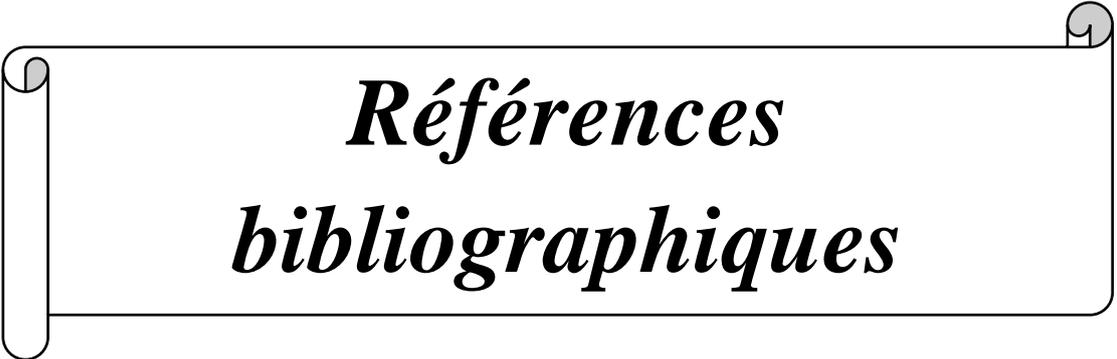
L'objectif de ce travail est d'étudier expérimentalement l'élimination du colorant Vert A diazo par un adsorbant naturel, les écailles de pommes de pin, en recourant au procédé d'adsorption dynamique. L'utilisation de cet adsorbant contribue à la valorisation des sous-produits forestiers et à la promotion de solutions durables et respectueuses de l'environnement. L'évaluation des paramètres clés caractérisant les courbes de percée, tels que le temps de percée, le temps de séjour, la capacité d'adsorption, le rendement et la zone de transfert de masse, constitue une partie importante de ce travail.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'augmentation du débit tend à accélérer la saturation de la colonne d'adsorption, ce qui se manifeste par une courbe de percée qui apparaît plus tôt.
- ✓ L'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat tend à provoquer une saturation plus rapide de la colonne d'adsorption, ce qui se manifeste par un déplacement de la courbe de percée vers la gauche et une courbe plus abrupte.
- ✓ L'augmentation du diamètre de la colonne tend à ralentir la saturation de la colonne d'adsorption, ce qui se manifeste par une courbe de percée qui apparaît plus tard et moins abrupte.
- ✓ L'augmentation de la hauteur de la colonne entraîne une augmentation du temps de contact et de la capacité d'adsorption.
- ✓ La capacité d'adsorption du colorant Vert A diazo est maximale avec un faible débit, une faible concentration initiale de la solution, un pH acide, un faible diamètre de la colonne et une grande longueur de la colonne.

- ✓ Le pH joue un rôle crucial dans l'adsorption du colorant Vert A diazo sur les écailles de pin, où la capacité d'adsorption maximale a été enregistrée à pH très acide (10.341 mg/g).
- ✓ L'isotherme d'adsorption du colorant Vert A diazo sur les écailles de pommes de pin est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir de type V, où la capacité d'adsorption maximale déterminée à partir de cette isotherme est de 8.398 mg/g.

Enfin, une compréhension approfondie de l'impact de ces facteurs (débit, hauteur, concentration, diamètre et pH) sur la courbe de percée est nécessaire pour maximiser l'efficacité du processus d'adsorption et améliorer la conception des systèmes de traitement des eaux usées contenant des colorants.



*Références  
bibliographiques*

*Références bibliographique*

- [1] H. Roche., A. Buet., F. Ramade.,2002. « Accumulation of LipophilicMicrocontaminants and Biochemical Responsesin Eels from the Camargue Biosphere Reserve ». *Ecotoxicology*. 11(3): 155-164.
- [2]HACHEMI,F., MORTAD,W., 2019. « Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot »mémoire de fin d'études, Université AboubekrBelkaid – Tlemcen.
- [3]Debal,A.,Sayoud.,B.,2011. « Evaluation de la pollution des sols par les métaux lourds dans le marais de RedjlaTaherDjijel ».Mémoire de fin d'étude.Université de Djijel.
- [4]Jeng H., 2007. « Encyclopedia of Cancer and Society», Ed. Graham Colditz. , Los Angeles: Sage Publications Inc, 2: 695-697.
- [5]Borcard, D., 2006, « L'homme dans la biosphère ». Cours, Département des Sciences Biologiques, Université de Montréal, Canada.
- [6] Koller, E., 2012., « Traitement des pollutions industrielles ». Edition Dunod, Paris.
- [7]Tebani., D., 2021. « Pollution de l'environnement ». Cours. Université de Hassiba Ben BouaaliChlef.
- [8] Morin-Crini, N., Grégorio, C., 2017. «Eaux industrielles contaminées : Paramètres chimiques de l'eau et rejets industriels». Livre : Presses universitaires de Franche-Comté, Besançon.
- [9]YAHIA TENE, S., TAHIM, E.T., 2010. «Réflexion sur la caractérisation physico-chimique des effluents liquides rejetés la grande sebka d'Oran». Mémoire de fin d'études. Université d'Oran.
- [10]Boudjoghra, A., Mechenouai, Y., 2020. « Contribution à l'évaluation de la qualité des rejets liquides dans l'industrie cimentière : cas de l'unité Djouad Tahar (Hamma Bouziane)». Mémoire de fin d'études, Université des frères Mentouri Constantine.
- [11]<https://fr.slideshare.net/slideshow/la-pollution-deaupptx/254519624>.
- [12] Claire,Eme.Catherine,Boutin.,2015.,« Composition des eaux usées domestiques par source d'émission a l'échelle de l'habitation »Rapport.,office Nationale de l'eau et des milieux aquatiques.
- [13] Jean-Claude, B., Jean-Louis, R., 2007. « Pollution industrielle de l'eau - Caractérisation, classification, mesure ».Techniques de l'Ingénieur., 2 :6.

- [14] Cherif,L., 2012. «L'influence de la coagulation floculation et décantation sur le pré traitement des eaux saumâtres». Projet fin d'études. Université AboubekrBelkaid.
- [15]Davide., C., Heiner., N., 1989. « Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain ». revue N° 369.
- [16]Watterman, K.; Adami, R. 2005. « Accelerated aging: Prediction of chemical stability of pharmaceuticals». *International Journal of Pharmaceutics*. 293(1-2):101-125.
- [17]Ben Khalifa, A.,Derki, I.E.,2019. « Etude de performance du système de lagunage aéré dans quelques stations d'épuration dans la région de Oued Souf ». Mémoire de fin d'étude. Université :EchahidHamma Lakhdar El oued.
- [18]Lounic:i,A.,Makhoukh.,L., 2022. «Etude de la performance de station d'épuration de Bordj Bou Areridj ». Mémoire de fin d'études. Université Mohammed el Bachir el Ibrahim.
- [20]Aichi., L., 2015. « La pollution ». Rapport. Journal office édition des lois et décrets.
- [21]Bouchemal., F., 2021. « Pollution de l'eau ». Cours. Université Echahid Hamm Lakhdar El Oued.
- [22]Pagadi.,S., 2017. « Assurance de qualité et sécuritaire, éléments essentiels pour la promotion de la commercialisation et de la consommation des produits de la pêche ». Séminaire Casablanca.
- [23]Idrici.,H ,2019. « Etude de la physicochimie des eaux usées contenant de la matière organique de complexe textile de la région de Tlemcen ». Mémoire de fin d'études .Université KasdiMerbahouargla.
- [24] Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A.,Albourine, A. , et Ait-Ichou, Y., 2008. « DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DEUX COLORANTS SEPARÉS ET EN MELANGE BINAIRE PAR TiO<sub>2</sub>-SUPPORTÉ », *Sciences &Technology. A, exactes sciences*. 9-16.
- [25] Florence.,D., Jean.,F.,F.,2022. « Définition et propriétés des colorants pour les matériaux textiles » Techniques de l'Ingénieur.,V2.
- [26] DAHMOUN, R., HOUACIN,A., 2023. « Etude théorique de l'élimination des colorants textiles tels que le bleu de méthylène par méthode d'adsorption ». Mémoire de fin d'études. Université Akli. Mohand. OULHADJ-Bouira.
- [27]Medani., A., Zidane., A., 2021.«Etude de la stabilité des colorants alimentaire ajoutées a la crèmefourréeau chocolat en chocolaterie bimo». Mémoire de fin d'études.Université SaadDahleb Blida1.

- [28] Le Coz, C., 2010., «Progrès en Dermato-Allergologie» . Edition JohnLibbeyExrotext,,Strasbourg .376.
- [29] Alizouaoui, Z., Mahchouche, W., 2019. «Application des co-produits naturels a la dépollution des eaux». Mémoire de fin d'étude. Université de Msila.
- [30] Hedayatullah, M., 1976. «*Les colorants synthétiques*». Livre., Presses Universitaires de France - PUF. 168.
- [31] Kushwaha, A. K., Gupta, N., Chattopadhyaya, M. C., 2014. « Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucuscarota* ». *Journal SaudiChemicalSociety* . 18( 3): 200-207.
- [32] Marie, J.L., 2007. «Pour en finir avec le cancer de la vessie en milieu professionnel». Document médical. Institut national de recherche et de sécurité département des études et assistance médicales INRS Paris.
- [33] Wang, M., Funabiki, K., Matsui., M., 2003. « Synthesis and properties of bis(hetaryl)azo dyes». *dyes and pigments*.57: 77-86.
- [34] HAMMAMI, S., 2008. « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat: Université Paris-Est.
- [35] Djebbar, R. 2019. «Etude de la décoloration (BM) en milieu hétérogène et homogène». Mémoire de fin d'études: Université Badji Mokhtar Annaba.
- [36] Cuoco., G., 2012. «Etude chimique et caractérisation de principes colorants historiquement employés dans l'impression des indiennes en provence». Thèse de doctorat: Université d'Avignon.
- [37] Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., Vlaev, L. T., 2013. « Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash ». Livre, *J Colloid Interface Sci*, 409:112-122.
- [38] Djebbar, R., 2019., « ETUDE DE LA DECOLORATION DU (BM) EN MILIEU HETEROGENE ET HOMOGENE » Mémoire de fin d'études: UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA.
- [39] Benchaita., S., 2007., «Contribution au traitement des effluents textiles par électrocoagulation monopolaire et bipolaire» Mémoire de magister : école nationale de polytechnique faculté de génie de l'environnement.

- [40] Ben Mzssaoud, N.E., 2019., « Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (rouge congo) par coagulation-floculation ». Mémoire de fin d'études: Université Mohammed Khide Biskra.
- [41] Teboul., F., 2010. « Biodégradation des colorants industriels à l'aide d'une bactérienne issue de la betterave rouge ». Mémoire de magister: Université Saad Dahleb de Blida.
- [42] Gwenaël., B., Quentin., C., Monique., G., Aurélie., R., 2011., « L'chimie du vert ou comment allier industrie des couleurs et écologie? ». Document universitaire. la maison des sciences.
- [43] Bendahmay, Y.H., 2019. « Etude de la rétention des colorants par des Réseaux de Polymères Acryliques. Application à la Dépollution des Eaux Usées ». Thèse de doctorat: Université Tlemcen.
- [44] Trabelsi, H., 2014. « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse ». Thèse de doctorat: UNIVERSITE DE MONASTIR.
- [45] Elodie, G., Mehmet, M., Oturan, A., 2004. « Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? ». Revue: l'actualité chimique. 277-278.
- [46] Naidja.L., 2010. « ELIMINATION DU COLORANT ORANGE II EN SOLUTION AQUEUSE, PAR VOIE PHOTOCHEMIE ET PAR ADSORPTION ». Mémoire de magister: UNIVERSITE MENTOURI DE Constantine.
- [47] Fernane, G., 2017. « Toxicité des colorants et différents techniques de traitement des effluents ». Mémoire de master: école nationale polytechnique.
- [48] Antes F., 2013 « Toxicity of Triphenyltin Hydroxide to Fish ». Archives of environmental contamination and toxicology». DOI: 10.1007/s00244-013-9944-y.
- [49] <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-experimentale/synthese-organique/les-additifs-alimentaires-ou-comment-rendre-nos>.
- [50] Khaldi, K., Hadjel., M., Hadjel., C.R., 2018. « ADSORPTION KINETICS OF AN CATIONIC DYE FROM AQUEOUS SOLUTION BY ALGERIAN MINERAL MATERIALS ». Moroccan Journal of Chemistry. 6(2).
- [51] ZIDANE, Y., 2014., « Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradables ». Mémoire de fin d'études: Université de Mouloud Mammeri TiziOuzou.
- [52] Sharrock, P., Fiallo, M., Nzihou, A., Chkir, M., 2008 « Hazardous animal waste carcasses transformation into slow release fertilizers », *J Hazard Mater*, 15(167): 1-3.

- [53] Deydier, E., Guilet, R., Sarda, S., Sharrock, P., 2005. « Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: “waste or raw material?” » *Journal of Hazardous Materials* 121(1-3):141-8
- [54] Marsteau., S., 2005 « Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail » Document: institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents de travail et de maladies professionnelles.
- [55] Lachter., S., 2019., « Etude de l'oxydation d'un colorant toxique par le système Hpa/k<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ». Mémoire de fin d'étude: Université Badji Mokhtar Annaba.
- [56] Manole Creanga, C., 2007. « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique », These de doctorat, Toulouse,
- [57] Chergui – Bouafia., S., Alloune, R., 2007. « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications ». Centre de Développement des Energies Renouvelables B.P. 62, Route de l'Observatoire, Bouzaréah, Alger.
- [58] Pascal., R., 2005., « Traitement biologique aérobie ». Techniques de l'Ingénieur (V1).
- [59] Doukali, H., Kaid, K., Mey. K., « Etude d'élimination des polluants organiques des lixiviats des centres d'enfouissement technique par des procédés biotique et abiotiques ». Mémoire de master: Université frères Mentouri Constantine.
- [60] Chitour, C. E., 2004., « *Physico-chimie des surfaces* ». Ouvrage. Algérie: Office des publications universitaires.
- [61] Geoffrey., M.G., 2009., « Biosorption: Critical Review of Scientific Rationale, Environmental Importance and Significance for Pollution Treatment ». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84(1):13 - 28
- [62] BOUZIANE, N., Zertal., A., 2007 « ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR VOIE PHOTOCHEMIE ET PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE ET LE CHARBON ACTIF EN POUDRE ». Mémoire de magister: Université Mentouri Constantine.
- [63] <https://books.openedition.org/pufc/10972?lang=fr>
- [64] Chitour., C.E., 2013., « PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES | Office des publications universitaires ». Ouvrage: Edition OPU.
- [65] Reungoat, J., 2007. « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone : application au traitement d'effluents aqueux industriels », These de doctorat: Toulouse, INSA.

- [66] Geoffroy, L., 2010., « Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation ». Thèse de doctorat : Université de Toulouse : France.
- [67] <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/thermodynamique-chimique/l-adsorption-et-l-environnement>
- [68] Sakhraoui, A., Lamri, C., 2023., « Adsorption d'un polluant inorganique : cuivre par le charbon actif ». Mémoire de fin d'études: Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj.
- [69] Belaid, O., 2017., « UTILISATION D'UN CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTES LOCALES DANS L'EPURATION DES EAUX USEES URBAINES. INFLUENCE DE LA VARIETE DE DATTES ». Thèse de doctorat: UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA.
- [70] ERRAIS, E., 2011., « Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse de doctorat: Université de strasbourg, France.
- [71] Jimmy, L.H., George, E.K., 2001. « *Procédés de séparation* ». Livre: Industries techniques: Dundo 374.
- [72] Calvet, R., 2003., « *Le sol: propriétés et fonctions. Constitution, structure, phénomènes aux interfaces* ». Livre. France Agricole Editions: 65-70.
- [73] Babakhoya, N., 2010., « Récupération des métaux lourds naturels ». Mémoire de magister: Université Mohamed Bougera Boumerdés.
- [75] BENFREDJ, L., SMAALI; N.E., 2018., « Modélisation des Isothermes d'Adsorption Expérimentales du Colorant Jaune Basique 28 (BYE 28) sur Trois Photocatalyseurs (TiO<sub>2</sub>, ZnO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par des Modèles à Deux, Trois, Quatre et Cinq Paramètres ». Mémoire de fin d'études: UNIVERSITE SALAH BOUBNIDIR CONSTANTINE 3.
- [75] Fayoud, N., Alami Younssi, S., Tahiri, S., Albizane, A., 2015 « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois ». Mémoire de fin d'études: Université Hassan 2 Casablanca mohammadia Maroc.
- [76] Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., DADA, O., 2012., « Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk ». IOSR Journal of Applied Chemistry 3(1):38-45
- [77] BOUAROURI, K., « Synthèse et Caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructurés. Application dans le domaine des nanocomposites ». Mémoire de magister: UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.
- [78] NAMANE, A., 2009. « MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION DANS LE CAS DU PHENOL ET DU BLEU DE METHYLE SUR LE CHARBON ACTIF

EN GRAIN ». Mémoire de fin d'étude: ECOLE NATIONALE SUPERIEUR POLYTECHNIQUE.

[79] HAMMADI, M.M., KALAFATE, H.,2020., «Etude comparative des modèles des isothermes linéarisés et non linéarisés pour l'adsorption du vert de malachite». Mémoire de fin d'études:Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.

[80]DAHEB, Z., YADDADENE, M.,2012.,« Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur une argile locale ». Mémoire de fin d'études: UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU.

[81]Mekhalif, F.,2009., « Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement ». Mémoire de Magister:Université du 20 Août 1955 SKIKDA.

[82] Kruk, M., Jaroniec, M., Ryoo, R., Joo, S. H., 2000., « Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates ».The Journal of Physical Chemistry B 104(33)

[83] Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L.,1982., «*Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall». Livre:Université du Michigan.

[84] Briki Bellal., 2011. « étude des équilibres d'adsorption des colorants basiques sur de grains d'argile modifiée par pontage organo-inorganique»,., mémoire de fin d'étude., université de Saad Dahlab Blida.

[85] Dehou, S.C., 2011.,« Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique) : application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine ». These de doctorat: Lille, France

[86]Howarth., A., Katz., M.J., Chiaan, T.W.,,2015.,« High efficiency adsorption and removal of selenate and selenite from water using metal-organic frameworks - ».Journal of American Chemical Society.137, 23, 7488–7494

[87]Ely.,A., 2010.,«*Synthèse et propriétés de biosorbants*».Thèse de doctorat:Université de Limoges, France.

[88] Jean-Louis, C.U.Q., 1938. «CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE». Cours: Université de mentpellier, France.

[89]<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/chromatographie/fiche-sur-la-technique-de-la-chromatographie-sur-0>.

[90] [https://www.researchgate.net/figure/19-Courbe-de-percee-et-principe-de-la-saturation-de-CAG-lit-fixe-121\\_fig13\\_330997485](https://www.researchgate.net/figure/19-Courbe-de-percee-et-principe-de-la-saturation-de-CAG-lit-fixe-121_fig13_330997485)

- [91] Benmahdi, F., 2019. « Etude de la dispersion d'adsorbat en milieux chimiquement hétérogènes ». Université El-Hadj Lakhdar BATNA.
- [92] Zhang, Z., Zheng, H., 2009. Optimization for decolorization of azodyeacid green 20 by ultrasound and  $H_2O_2$  using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*. 172[2-3]:1388–1393
- [93]: <https://www.medchemexpress.com/acid-green-20.html>
- [94] [https://www.researchgate.net/publication/351437679\\_ETUDE\\_DE\\_L'ADSORPTION\\_D'UNE\\_MIXTURE\\_DE\\_COMPOSES\\_BIORECALCITRANTS\\_EN\\_MILIEU\\_AQUEUX](https://www.researchgate.net/publication/351437679_ETUDE_DE_L'ADSORPTION_D'UNE_MIXTURE_DE_COMPOSES_BIORECALCITRANTS_EN_MILIEU_AQUEUX)
- [95] Duigou, A., Beaugrand, J., Castro, M., 2017. « Compréhension des mécanismes d'actionnement des pommes de pin pour améliorer les performances des biocomposites hygromorphes ». *Comptes Rendus des JNC 20 – Ecole des Ponts ParisTech*.
- [96] Al-Ma'abreh, A.M., Abuassaf, R.A., Hmedat, D.A., Al Khabbas, M.H., Awaideh, S., Idrees, G., 2022. « Comparative study for the removal of crystal aqueous solution by natural biomass adsorbents of a pinecone, cypress, and oak: kinetics, thermodynamics, and isotherms ». *Desalination and Water Treatment*. 274:245-260
- [97] Yagub, M.T., Sen, T.K., Ang, H. M., 2014. « Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder ». *Environmental Earth Sciences*. 71(4): 1507-1519
- [98] Dawood, S., Kanti Sen, T., 2012. « Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design ». *Water Research*. 46(6) : 1933-1946
- [99] Kanti Sen, T., Afroze, S., Ang, H. M., 2011. « Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pine Cone Biomass of *Pinus radiata* ». *Water, Air, Soil Pollution*. 218: 499-515.
- [100] <https://fac.umc.edu.dz/snv/faculte/BA/2020/1%20La%20spectrophotom%C3%A9trie.pdf>
- [101]: Lemmou, Aya., Belmokre., Malak., Ounous., mohamed., 2023., « étude expérimentale de l'élimination de deux colorants anioniques par le charbon actif granulaire », mémoire de fin d'étude., Université de Constantine 3 Faculté de génie des procédés département de l'environnement.



## Résumé :

Les eaux usées industrielles chargées de colorants constituent une menace majeure pour l'environnement. Avec le développement continu du processus d'industrialisation de l'impression et de la teinture, de grandes quantités de colorants sont libérées dans la nature. Ces colorants sont toxiques et particulièrement résistants à la dégradation. L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'élimination du colorant Green A Diazo présent dans les effluents des industries de tannage par l'adsorption en lit fixe, un procédé physico-chimique pratique et peu coûteux. L'adsorption de ce colorant a été réalisée en utilisant un déchet naturel : les écailles de pomme de pin comme adsorbant. Cet adsorbant représente une ressource naturelle précieuse et polyvalente. Son utilisation contribue à la valorisation des sous-produits forestiers et à la promotion de solutions durables et respectueuses de l'environnement. Les résultats obtenus montrent l'efficacité des écailles de pomme de pin pour éliminer ce colorant et indiquent que la capacité maximale d'adsorption du colorant Green A diazo est influencée par la variation des paramètres opératoires tels que le débit d'alimentation, la concentration initiale de la solution, le pH de la solution, la hauteur de la colonne et le diamètre de la colonne.

**Mots clés :** Traitement des eaux de tannage, Green A diazo, adsorption, Charbon actif granulaire.

## ملخص:

تشكل مياه الصرف الصناعي المحملة بالأصبغ تهديدا كبيرا للبيئة مع التطور المستمر لعملية التصنيع للطباعة والصبغة، يتم إطلاق كميات كبيرة من الأصبغ في الطبيعة. الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة إزالة صبغة أخضر حمض ديازو الموجود في النفايات السائلة الناتجة عن صناعات الدباغة عن طريق الامتزاز بالطبقة الثابتة، وهي عملية فيزيائية كيميائية عملية وغير مكلفة. تنفيذ عملية امتزاز هذه الصبغة باستخدام مخلفات طبيعية: قشور الصنوبر كمادة ماصة. يمثل هذا الممتز موردا طبيعيا قيما ومتعدد الاستخدامات. يساهم استخدامه في ترميم المنتجات الثانوية للغابات وتعزيز الحلول المستدامة والصدقية للبيئة. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها فعالية قشور الصنوبر في القضاء على هذه الصبغة أخضر حمض ديازو تتأثر بتغيير المعايير العملية مثل: تدفق التغذية، التركيز الابتدائي للمحلول، درجة الحموضة، ارتفاع العمود، وقطر العمود.

**الكلمات المفتاحية:** معالجة مياه الدباغة، مياه الدباغة، أخضر حمض ديازو، الامتزاز، الكربون المنشط الحبيبي.