



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 - SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

Développement et optimisation de procédés d'adsorption pour L'amélioration de la qualité des eaux

Réalisé par : - Guerfi Chaima
-Guerfi Chahrazed
-Benirbah Zineb

Soutenu le 24/06/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	Boudaoud N	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrant
2	Bouhadiba Ab	Professeur	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Président
3	Chettah W	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examineur
4	Rahim M	MCA	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examineur

Année Universitaire 2025- 2026.

A decorative scroll graphic with a brown border and a light beige background. The scroll is unrolled in the center, revealing the title. The top and bottom edges of the scroll are slightly curved, and the left and right edges have small circular details suggesting the binding of a book.

Table De Matière

Table De Matière

Remerciement

Dédicace

Liste des figures	I
Liste des tableaux	IV
Liste des symboles abréviations	V
Résumé.....	VI
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4

Chapitre I : Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.1. Introduction.....	7
I.2. Définition de l'adsorption.....	7
I.3. Principe de l'adsorption.....	8
I.4. Type d'adsorption.....	9
I.4.1. L'adsorption physique (physisorption).....	9
I.4.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	9
I.5. Description du mécanisme d'adsorption.....	11
I.6. Les facteurs influençant l'adsorption.....	12
I.6.1. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption.....	12
I.6.2. Influence de la nature de l'adsorbat.....	13
I.6.3. Influence de l'agitation sur l'adsorption.....	14
I.6.4. Conditions opératoires.....	14
I.6.5. La vitesse d'adsorption.....	15

I.7. Application.....	15
I.8. Isothermes d'adsorption.....	16
I.9. Capacité d'adsorption.....	16
I.10. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	17
I.10.1. Modèle de Langmuir.....	17
I.10.2. Modèle de Freundlich.....	18
I.10.3. Modèle de Temkin.....	19
I.10.4. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	20
I.11. Classification des isothermes d'adsorption.....	21
I.12. Cinétique d'adsorption.....	22
I.13. Modèles cinétiques d'adsorption.....	22
I.13.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	23
I.13.2. Modèle de la cinétique pseudo-deuxième ordre.....	23
I.13.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris).....	24
I.14. Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	25
I.15. Les adsorbants.....	25
I.15.1. Les zéolithes.....	26
I.15.2. Charbons actifs.....	27
I.15.3. Gel de silice.....	28
I.15.4. Les argiles.....	29
I.15.5. Les alumine activée.....	30
I.15.6. Adsorbants à base de polymère.....	30
I.16. Les Bioadsorbants.....	31
I.16.1. Définition et concept de la biosorption	31

I.16.2. Origine, nature et classification des bioadsorbants.....	31
I.16.3. Composition chimique.....	32
I.16.4. Groupes fonctionnels et sites actifs.....	32
I.16.5. Mécanismes de biosorption.....	33
I.16.6. Avantages des bioadsorbants.....	33
I.16.7. Modification des bioadsorbants.....	33
I.17. Conclusion.....	34
Références bibliographiques.....	35

Chapitre II : la pollution par les colorants et méthode de traitement

II.1. Introduction.....	39
II.2. Définition de la pollution.....	39
II.3. Classification de la pollution.....	40
II.3.1. Classification selon la nature des polluants.....	40
II.3.2. Classification de la pollution selon l'origine.....	41
II.4. Pollution de l'eau.....	42
II.4.1. Sources de pollution de l'eau.....	43
II.4.2. Paramètres de mesure de la pollution	43
II.5. Pollution de l'eau par les colorants.....	44
II.6. Généralités sur les colorants.....	45
II 6.1. Définition des colorants.....	46
II.6.2. Types des colorants.....	47
II.6.3. Domaine d'application des colorants.....	49
II.7. Classification des colorants.....	50
II.7.1. Classification chimique.....	50

II.7.2. Classification selon les domaines d'application (tinctoriale).....	52
II.8. Toxicité des colorants.....	54
II.8.1. Toxicité sur la santé humaine.....	55
II.8.2. Toxicité sur les milieux aquatiques.....	56
II.8.3. Toxicité sur les poissons.....	57
II.8.4. Toxicité selon le type de colorants.....	57
II.9. Impacts environnementaux des colorants.....	59
II.9.1. Les dangers à long terme.....	60
II.10. Les méthodes de traitement de la pollution par les colorants.....	61
II.10.1. Méthodes physiques.....	62
II.10.2. Méthodes chimiques.....	63
II.10.3. Méthodes biologique.....	64
II.11. Conclusion.....	68
Référencée bibliographique.....	70

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.1. Introduction.....	79
III.2. Matériels et appareillages.....	79
III.2.1. Matériels utilisés.....	79
III.2.2. Appareillages.....	80
III.3. Produits chimiques utilisés.....	82
III.3.1. Les produits utilisés pour l'ajustement du pH.....	82
III.3.2. Vert de Malachite (L'adsorbats).....	82
III.3.2.1. Généralités sur le vert de malachite.....	82
III.3.2.2. Propriétés du vert de malachite.....	83

III.3.2.3. Utilisation de vert de malachite.....	84
III.4. Préparation de Biomatériaux (L'adsorbant).....	85
III.4.1. Description botanique de l'espèce <i>Araucaria heterophylla</i>	85
III.4.1.1. Caractéristiques morphologiques.....	85
III.4.1.2. Origine et exigences écologiques.....	86
III.4.1.3. Importance et utilisations.....	86
III.4.2. Collecte et préparation du matériel végétal.....	86
III.4.3. Lavage.....	87
III.4.4. Broyage.....	87
III.4.5. Séchage.....	88
III.4.6. Tamisage.....	89
III.5. Caractérisation d'adsorption préparée (d' <i>Araucaria heterophylla</i>).....	89
III.5.1. Densité absolue.....	89
III.5.2. Taux de cendres.....	90
III.5.3. Mesure de l'humidité.....	91
III.6. Adsorption du vert de malachite.....	91
III.6.1. Préparation de la solution mère du vert de malachite (VM).....	91
III.6.2. Préparation des solutions filles	92
III.6.3. Établissement de la courbe d'étalonnage du vert de malachite	92
III.7. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption	94
III.8. Essais d'adsorption	94
III.8.1. Recherche des conditions optimales de l'adsorption	94
III.8.1.1. Effet de la granulométrie et de la masse d'adsorbant	94
III.8.1.2. L'effet du temps d'équilibre d'adsorption	95

III.8.1.3. L'effet de la température	95
III.8.1.4. L'effet du pH.....	96
III.8.2. Le pH de Point de Charge Zéro (pH_{pzc}).....	97
III.9. Étude des isothermes d'adsorption du vert de malachite	98
III.10. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	99
III.10.1. Modèle de Langmuir.....	99
III.10.2. Modèle de Freundlich.....	100
III.11. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	100
III.12. Régénération de l'adsorbant.....	100
III.13. Conclusion.....	101
Références bibliographiques.....	103

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	105
IV.2. Préparation et caractérisation de l'adsorbant.....	105
IV.3. Essais d'adsorption.....	106
IV.3.1. L'effet de la granulométrie et la masse sur la capacité d'adsorption du Vert de malachite.....	106
IV.3.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	108
IV.3.3 Effet de température de la solution.....	110
IV.3.4. Influence du pH de la solution.....	111
IV.4. Détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}).....	113
IV.5. Tracé des isothermes d'adsorption.....	114
IV.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	115
IV.7. Étude cinétique de l'adsorption du VM sur les Araucaria heterophylla.....	117

IV.8. Régénération et réutilisation de l'adsorbant.....	119
IV.9. Conclusion.....	120
Références bibliographiques.....	122
Conclusion générale.....	124

A decorative border with black floral and leaf motifs surrounds the text. The motifs are arranged in a rectangular frame with ornate corners and side panels.

Remerciements

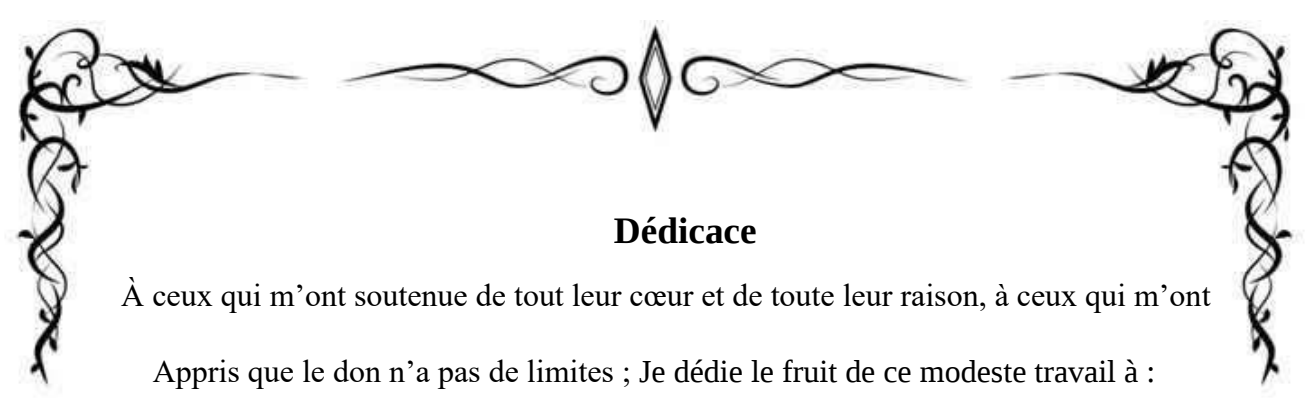
Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de recherche.

Nos remerciements les plus respectueux vont à notre directrice de mémoire, **Dr. Boudaouad Naila**, pour sa disponibilité, ses orientations précieuses, ses conseils scientifiques éclairés et sa patience tout au long de l'élaboration de ce travail.

Nous remercions également l'ensemble des enseignants du département de Génie de l'Environnement de l'Université de Skikda, pour la qualité de l'enseignement et du savoir qu'ils nous ont transmis durant notre cursus universitaire.

Nous adressons nos remerciements particuliers à **Dr. Derdour Karima** et **Dr. Chettah Wissame**, pour leur aide précieuse, leur soutien technique et leur collaboration lors des travaux de laboratoire.

Enfin, nous exprimons notre plus profonde reconnaissance à nos familles, et plus particulièrement à nos parents, pour leur soutien inconditionnel, leur confiance et leurs encouragements constants qui ont été essentiels à la réussite de ce travail.



Dédicace

À ceux qui m'ont soutenue de tout leur cœur et de toute leur raison, à ceux qui m'ont

Appris que le don n'a pas de limites ; Je dédie le fruit de ce modeste travail à :

Mes chers parents : ma source d'inspiration et ma force tout au long de ma vie.

Mes frères et sœurs : pour leur présence et leur soutien à chaque étape de mon

Parcours universitaire.

Mon époux et sa famille : en signe de reconnaissance pour chaque instant

D'encouragement et de soutien.

Ma jumelle et complice, Chahrazed : ma partenaire de toujours, avec qui j'ai

Partagé les détails de ce travail.

Ma chère amie, Zineb : pour avoir été une présence précieuse et un soutien constant

Durant mon cursus.

Mes neveux et nièces : qui remplissent mes journées de joie et d'espoir.

Tous mes amis et camarades du département de Génie de l'Environnement de

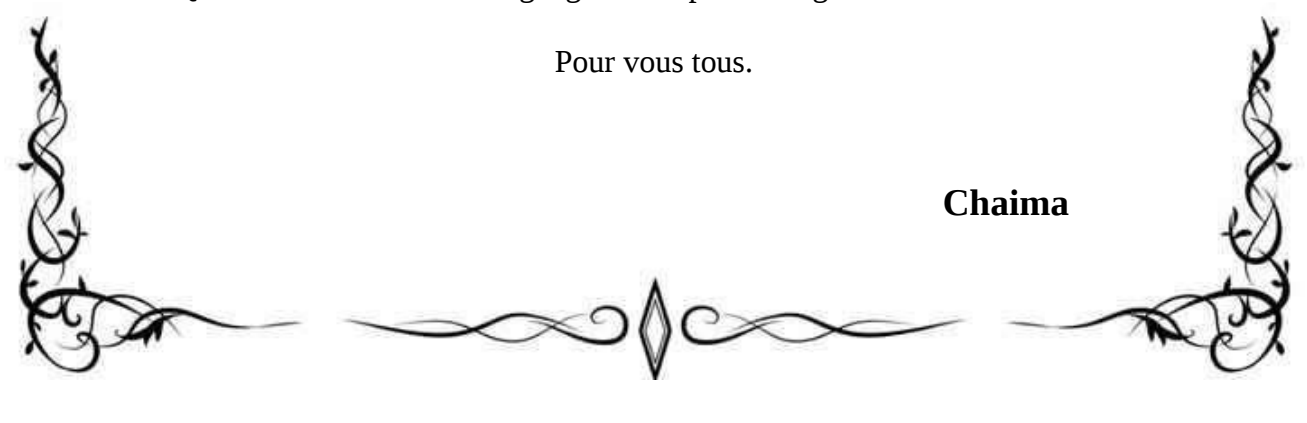
L'Université de Skikda : pour les beaux souvenirs et l'esprit d'entraide que nous avons

Partagés.

Que ce travail soit le témoignage de ma profonde gratitude et de mon amour

Pour vous tous.

Chaima





Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, qui ont été mon soutien et mon appui tout au long de mon parcours universitaire, et qui ont cultivé en moi l'amour du savoir et de la persévérance. Je leur adresse toute ma gratitude et ma reconnaissance.

À mes chers frères et sœurs, qui ont été une source d'encouragement et d'affection.

À tous les membres de ma chère famille, qui m'ont entourée de leurs prières et de leur soutien constant.

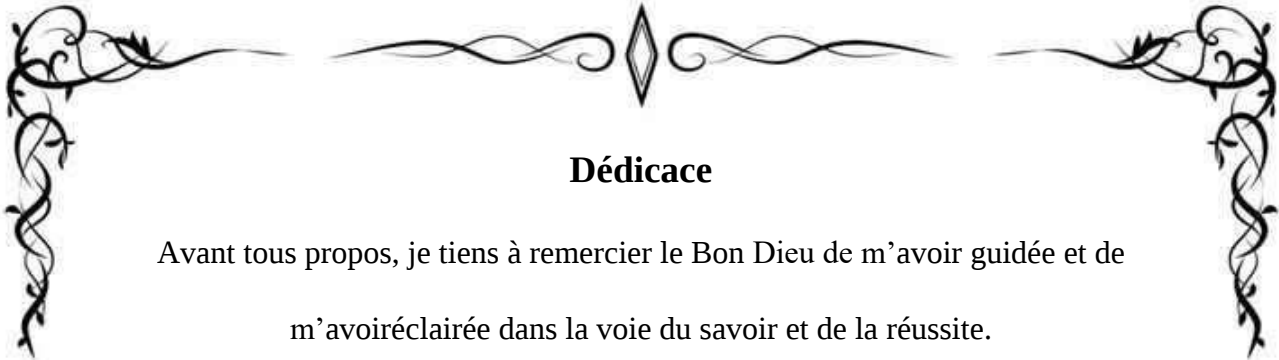
À mes amies et collègues, qui ont partagé avec moi les moments d'étude, d'effort et de réussite.

À mes honorables enseignants, qui ont éclairé mon chemin par le savoir et la connaissance.

Et à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Chahrazed





Dédicace

Avant tous propos, je tiens à remercier le Bon Dieu de m'avoir guidée et de
m'avoir éclairée dans la voie du savoir et de la réussite.

Je dédie ce modeste travail en signe de gratitude, de reconnaissance et d'affection à :

À ma très chère mère, mon refuge, ma lumière et ma plus grande source de courage.

Merci pour ton amour, tes sacrifices et ton soutien infini.

À mon cher père, pour sa confiance, ses encouragements et sa présence constante à mes côtés.

À mes chers frères Walid, Abdeljalil, mon petit Mohamed Baraa, et à ma chère sœur
Bouchra, pour leurs affections, leur soutien et les précieux moments partagés.

À mes cousines Rawen et Nihad, pour leur écoute, leur sincérité et leur précieux soutien
dans les moments difficiles.

À ma famille, merci pour votre amour et vos encouragements.

Sans oublier ma binôme et mon amie la plus précieuse Chaima, ainsi que mon amie
Chahrazed, pour leurs patiences, leurs compréhensions et cette belle aventure partagée.

À celui qui, derrière les coulisses, a été un soutien constant, un pilier infaillible et toujours
présent

Je tiens à remercier chaleureusement tous mes proches, mes collègues de l'université
et toutes les personnes qui m'ont témoigné leur affection à travers leurs félicitations et
leurs magnifiques vœux.

Zineb



A decorative scroll graphic with a brown border and a light beige background. The text "Liste de figures" is written in a blue, serif font. The scroll has a small circular detail at the top right corner.

Liste de figures

Liste de figures

N°	Titre	Page
Chapitre I : Généralités sur le phénomène d'adsorption		
I.1	Phénomène d'adsorption	8
I.2	Principe du phénomène de l'adsorption	9
I.3	Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	10
I.4	Mécanisme du phénomène de l'adsorption	12
I.5	Classification IUPAC des isothermes d'adsorption	16
I.6	Représentation de l'isotherme de Langmuir	18
I. 7	Modèle d'adsorption multicouche (BET) à la concentration de saturation C_s	20
I. 8	Classes des isothermes selon Giles	21
I. 9	Structure du volume poreux d'un bon adsorbant	22
I.10	Représentation de la zéolithe	27
I. 11	Représentation des gels de silice	29
I. 12	Représentation des argiles actives	29
I .13	Représentation des grains des alumines activées	30
Chapitre II : La pollution par les colorants et méthodes de traitement		
II.1	La pollution des eaux	43
II.2	Exemples de colorants sous forme de poudre	46
II.3	Le safran	48
II.4	L'indigo	48
II.5	Les racines de garances	48
II.6	Le kermès	48
II.7	La cochenille	48
II.8	Exemple de pollution d'une rivière avec des teintures d'usine textile	54
II.9	Classification des dangers liés aux rejets textiles	61
Chapitre III : Matériels et méthodes		
III.1	Schéma de principe du spectrophotomètre	80
III.2	Principe de Beer Lambert	81
III.3	Spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU (UV-1800) et sa chambre d'analyse	81

III.4	Flacon commercial du colorant vert de malachite	83
III.5	Aspect morphologique de la biomasse végétale <i>Araucaria heterophylla</i> utilisée comme biosorbant dans cette étude	85
III.6	Préparation du matériel végétal (<i>Araucaria heterophylla</i>) après tri manuel	87
III.7	Étapes de broyage de la biomasse d' <i>Araucaria heterophylla</i>	87
III.8	Étapes de lavage de la biomasse activée d' <i>Araucaria heterophylla</i>	88
III.9	Étuve utilisée pour le séchage de la poudre d' <i>Araucaria heterophylla</i> à 80 °C	88
III.10	Tamiseur mécanique utilisé pour la classification granulométrique de la poudre d' <i>Araucaria heterophylla</i>	89
III.11	Échantillons de mesure la densité absolue	90
III.12	Protocol expérimental de détermination du taux de cendres	91
III.13	Solution mère du vert de malachite 1000 mg/L	92
III.14	Les échantillons préparés du VM	93
III.15	Courbe d'étalonnage du VM	93
III.16	Dispositif expérimental utilisé	94
III.17	Effet de la masse d'adsorbant sur la décoloration de la solution de VM à 10 ppm	95
III.18	Dispositif expérimental pour l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du vert de malachite sur <i>Araucaria heterophylla</i>	96
III.19	Ajustement du pH de la solution de vert de malachite	97
III.20	Détermination du pH_{pzc} du biosorbant <i>Araucaria heterophylla</i> après 48h d'agitation	97
III.21	Solutions de vert de malachite avant adsorption	98
III.22	Solutions de vert de malachite après adsorption	98
III.23	Schéma synoptique illustrant les étapes de régénération de l'adsorbant	101
Chapitre IV : Résultats et discussions		
IV.1	Effet de la masse de l'adsorbant (<i>Araucaria heterophylla</i>) et des deux granulométries (AE1 et AE2) sur le rendement d'élimination du vert de malachite	107
IV.2	Évaluation cinétique de l'adsorption du VM sur les <i>Araucaria heterophylla</i> en fonction du temps de contact	109
IV.3	Effet de la température sur le rendement d'adsorption de VM	110
IV.4	Effet de pH sur le rendement d'adsorption du VM	112
IV.5	Détermination du pH_{pzc} des <i>Araucaria heterophylla</i>	114
IV.6	Caractérisation des isothermes d'adsorption du VM sur un adsorbant à base d' <i>Araucaria heterophylla</i>	115
IV.7	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir	116
IV.8	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich	116

IV.9	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du VM sur les AE	117
IV.10	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du VM sur les AE	118
IV.11	Évolution du rendement de décoloration après les cycles de régénération de l'adsorbant NaCl et HCl.	119

A decorative scroll graphic with a brown border and a light beige background. The scroll is unrolled, showing the text "Liste des tableaux" in a blue serif font. The scroll has a small brown circle at the top right corner and a small brown circle at the bottom left corner.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

N°	Titre	page
Chapitre I : Généralités sur le phénomène d'adsorption		
I.1	Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	11
I.2	Principaux modèles cinétiques	24
I.3	Différents types de charbon actif	28
Chapitre II : La pollution par les colorants et méthodes de traitement		
II.1	Relation entre la longueur d'onde absorbée et la couleur observée	46
II.2	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	47
II.3	Classification chimique des colorants	50
II.4	Les principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin	55
II.5	Comparaison synoptique des différents procédés de décoloration selon leurs avantages et inconvénients	67
Chapitre III : Matériels et méthodes		
III.1	Liste du matériel de laboratoire utilisé	79
III.2	Propriétés du vert de malachite	83
III.3	Résultats obtenus de courbe d'étalonnage du VM	93
Chapitre IV : Résultats et discussions		
IV.1	Résultats de la caractérisation d'Araucaria heterophylla.	105
IV.2	Valeurs du rendement d'élimination du vert de malachite en fonction de la masse de l'adsorbant pour les deux granulométries (AE1 et AE2)	106
IV.3	Variation de la concentration de la solution en VM en fonction du temps	108
IV.4	Variation des rendements d'élimination du VM en fonction de la température	110
IV.5	Influence du pH de la solution sur le rendement d'élimination du VM	111
IV.6	Résultats expérimentaux pour la détermination du pH_{PZC}	113
IV.7	Influence de la concentration à l'équilibre du VM sur la capacité d'adsorption d'Araucaria heterophylla	115
IV.8	Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du VM sur les AE	117
IV.9	Paramètre obtenus pour les deux modèles cinétique étudiés	118
IV.10	Rendement de décoloration (R%) après les cycles de régénération de l'adsorbant par NaCl et HCl.	119

A decorative scroll graphic with a brown border and a light beige background. The scroll is unrolled in the center, with the text 'Liste des symboles abrégés' written in blue. The scroll has a small brown circle at the top right corner and a small brown circle at the bottom left corner.

Liste des symboles abrégés

Liste des symboles abréviations

Symboles abréviations	Signification
BET	Brunaur, Emmett, Teller (modèle d'adsorption multicouche
CAE	Charbon Actif extrudé
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
pH _{PZC}	pH du point de charge nulle
pH	Potentiel Hydrogène
MES	Matières en suspension
DCO	Demande chimique en oxygène
DBO	Demande biologique en oxygène
SPC	Sous-produits de chloration
THM	trihalométhanés
POA	Procédés d'oxydation avancés
UV-Visible	Ultraviolet Visible
AE	Araucaria heterophylla
VM	Vert de Malachite
C _e	Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/l)
C ₀	Concentration initiale du substrat (mg/g)
C _s	Concentration de saturation
Q _e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
Q _{max}	Capacité maximale de l'adsorbant (mg/g)
Q _t	Quantité de soluté adsorbée à l' instant t (mg/g)
K _L	Constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption
K _f	Constante de Freundlich liée à l'énergie d'adsorption
K _d	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire
K ₁	Constante de vitesse de modèle de 1 ^{er} ordre (min ⁻¹)
K ₂	Constante de vitesse de modèle de 2 ^{eme} ordre (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
K _b	Constante de BET
V	Volume de la solution (l)
n	Constant de Freundlich
m	Masse d'adsorbant
I	Épaisseur de la cuve (cm)
A	absorbance
R	Constante universelle des gaz parfaits (8,314j/mol.k)
Température absolue	Température absolue (k)
t	temps

ملخص

في إطار جهود مكافحة تلوث المياه بالأصبغ، يركز هذا العمل على دراسة إزالة صبغة الأخصر المالاكيت عن طريق عملية الامتزاز باستخدام كتلة حيوية نباتية هي أرو كاريا متباينة الأوراق. وقد مكنت الدراسة التجريبية، التي أجريت في مفاعل متقطع، من تحسين العوامل الفيزيائية والكيميائية للعملية.

ثم التوصل إلى الظروف المثلى التالية: كتلة ممتز قدرها 0,3 غرام، حجم حبيبي 200 ميكرومتر، درجة حموضة 6 (أقل من نقطة الشحنة الصفرية البالغة 7)، درجة حرارة 20 درجة مئوية، وزمن تماس قدره 45 دقيقة. وفي ظل هذه الظروف، تم تحقيق معدل إزالة أقصى لصبغة الأخصر المالاكيت بلغ 96,15%.

أظهرت الدراسة الحركية أن حالة التوازن يتم بلوغها بسرعة خلال 45 دقيقة، وأن نموذج "شبه الدرجة الثانية" يصف البيانات التجريبية بدقة عالية، بمعامل ارتباط $R^2 = 0,9933$ ، ما يشير إلى أن آلية الامتزاز تعتمد على الامتزاز الكيميائي. كما أثبتت نمذجة متساوي حرارة الامتزاز أن نموذج "لانغمير" هو الأكثر توافقاً مع النتائج بمعامل ارتباط $R=0,9942$ ، مما يؤكد حدوث امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس طاقياً.

وأخيراً، أثبتت اختبارات الاسترجاع والتجديد، باستخدام محلول كلوريد الصوديوم، الثبات الجيد للممتز الحيوي وقدرته على إعادة الاستخدام لعدة دورات. تبرز هذه النتائج أن "أروكاريا متباينة الأوراق" تعد بديلاً بيئياً واقتصادياً فعالاً لمعالجة المياه الصناعية الملوثة بالأصبغ.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز؛ الأخصر المالاكيت؛ أروكاريا متباينة الأوراق؛ متساوي حرارة لانغمير؛ شبه الدرجة الثانية؛ التجديد.

Résumé

Dans le cadre de la lutte contre la pollution des eaux par les colorants, ce travail s'intéresse à l'élimination du Vert de Malachite (VM) par adsorption sur une biomasse végétale, l'*Araucaria heterophylla*. L'étude expérimentale menée en réacteur discontinu a permis d'optimiser les paramètres physico-chimiques du procédé. Les conditions optimales obtenues sont : une masse d'adsorbant de 0,3 g, une granulométrie de 200 μm , un pH de 6 inférieur au $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7$, une température de 20 °C et un temps de contact de 45 minutes. Dans ces conditions, un taux d'élimination maximal de 96,15 % du Vert de Malachite a été atteint.

L'étude cinétique montre que l'équilibre est atteint rapidement en 45 minutes et que le modèle de pseudo-second ordre décrit parfaitement les données expérimentales avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9933$, suggérant un mécanisme de chimisorption. La modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir donne le meilleur ajustement avec $R^2 = 0,9942$, confirmant une adsorption en monocouche sur une surface énergétiquement homogène.

Enfin, les tests de désorption et de régénération, notamment avec NaCl, ont démontré la bonne stabilité du bioadsorbant et sa capacité de réutilisation sur plusieurs cycles. Ces résultats mettent en évidence que l'*Araucaria heterophylla* constitue une alternative écologique, économique et efficace pour le traitement des effluents industriels chargés en colorants.

Mots clés : Adsorption ; Vert de Malachite ; *Araucaria heterophylla* ; Isotherme de Langmuir ; Pseudo-second ordre ; Régénération.

Abstract

As part of the fight against water pollution by dyes, this work focuses on the removal of Malachite Green (MG) by adsorption onto a plant biomass, *Araucaria heterophylla*. The experimental study carried out in a discontinuous reactor made it possible to optimize the physico-chemical parameters of the process. The optimal conditions obtained are an adsorbent mass of 0.3 g, a particle size of 200 μm , a pH of 6 lower than the $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7$, a temperature of 20 $^{\circ}\text{C}$ and a contact time of 45 minutes. Under these conditions, a maximum removal rate of 96.15 % of Malachite Green was achieved.

The kinetic study shows that equilibrium is reached quickly in 45 minutes and that the pseudo-second order model perfectly describes the experimental data with a correlation coefficient $R^2 = 0.9933$, suggesting a chemisorption mechanism. The modeling of adsorption isotherms by the Langmuir model gives the best fit with $R^2 = 0.9942$, confirming monolayer adsorption on an energetically homogeneous surface.

Finally, desorption and regeneration tests, particularly with NaCl, demonstrated the good stability of the bioadsorbent and its capacity for reuse over several cycles. These results highlight that *Araucaria heterophylla* constitutes an ecological, economic and effective alternative for the treatment of industrial effluents loaded with dyes.

Keywords: Adsorption; Malachite Green; *Araucaria heterophylla*; Langmuir Isotherm; Pseudo-second order; Regeneration.

A decorative horizontal scroll graphic with a brown border and rounded ends, featuring a small circular detail at the top right corner.

Introduction générale

Introduction générale

L'eau constitue la ressource la plus vitale pour la survie des écosystèmes et le développement des activités humaines. Elle joue un rôle essentiel dans les activités domestiques, agricoles et industrielles, ainsi que dans le maintien des équilibres biologiques naturels. Cependant, l'essor démographique, l'urbanisation croissante et le développement industriel ont entraîné une dégradation alarmante de la qualité des ressources hydriques. Parmi les sources de pollution les plus critiques, les rejets industriels contaminés par les colorants occupent une place prépondérante. Ces polluants organiques causent des dommages graves à l'équilibre biologique des milieux aquatiques tout en présentant des risques toxicologiques avérés pour la santé humaine et la faune.

Les colorants sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le textile, la papeterie, les cosmétiques, l'imprimerie, l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire. Une partie importante de ces composés est rejetée dans les effluents industriels sans traitement adéquat, ce qui contribue à la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines. En raison de leur structure moléculaire complexe et de leur grande stabilité chimique, ces substances sont généralement résistantes aux mécanismes naturels de dégradation.

La présence des colorants dans les milieux aquatiques provoque une coloration persistante des eaux, même à de faibles concentrations. Elle réduit également la pénétration de la lumière solaire et perturbe ainsi les phénomènes de photosynthèse, entraînant une diminution de la concentration en oxygène dissous nécessaire à la survie des organismes aquatiques. En outre, plusieurs colorants présentent des propriétés toxiques, mutagènes et parfois cancérigènes, ce qui représente un risque important pour l'environnement et la santé humaine. C'est dans cette optique que la recherche de procédés efficaces pour l'élimination de ces polluants suscite un intérêt scientifique croissant.

Face à cette problématique environnementale, diverses techniques de traitement ont été développées afin d'éliminer les polluants colorés des eaux usées [1]. Parmi celles-ci figurent la coagulation-floculation, les procédés membranaires, l'échange d'ions, l'oxydation chimique, les traitements biologiques ainsi que l'adsorption [2]. Toutefois, certaines de ces méthodes présentent des limites liées à leur coût élevé, à leur complexité de mise en œuvre ou encore à la production de résidus secondaires nécessitant un traitement complémentaire.

Les colorants figurent parmi les polluants les plus résistants aux processus de dégradation naturelle, ce qui fait de la recherche de méthodes de traitement efficaces une priorité scientifique majeure. Il existe diverses techniques de traitement, allant des procédés physico-chimiques aux procédés biologiques ; cependant, le procédé d'adsorption se distingue par sa simplicité de mise en œuvre et son efficacité dans l'élimination des colorants des milieux aqueux [3]. Grâce à son rendement élevé, sa facilité d'exploitation et sa capacité à traiter différentes concentrations de polluants, l'adsorption est aujourd'hui considérée comme l'une des technologies les plus prometteuses pour le traitement des eaux contaminées.

Dans ce contexte, les recherches se sont orientées vers la valorisation de matériaux naturels comme alternatives durables aux procédés conventionnels de traitement, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité et de leur caractère renouvelable. Ces matériaux offrent des perspectives prometteuses pour le développement d'adsorbants performants.

Le présent travail de recherche, intitulé « Développement et optimisation de procédés d'adsorption pour l'amélioration de la qualité des eaux », s'inscrit dans cette optique de valorisation des matériaux naturels. Cette étude se fixe comme objectif principal d'évaluer le potentiel d'un adsorbant naturel préparé à partir de l'*Araucaria heterophylla* pour l'élimination du vert de malachite, un colorant cationique largement utilisé dans différents domaines industriels et reconnu pour sa stabilité chimique ainsi que pour ses effets nocifs sur les organismes vivants.

Cette étude porte sur l'influence de plusieurs paramètres opératoires, notamment le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH et la température, sur les performances d'adsorption du vert de malachite. Elle comprend également la détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) de l'adsorbant afin de mieux comprendre les interactions entre la surface adsorbant et les molécules du colorant. Le suivi des concentrations résiduelles du vert de malachite est réalisé par spectrophotométrie UV-Visible. Par ailleurs, des études cinétiques ainsi que des modèles d'isothermes d'adsorption ont été appliqués afin d'interpréter les mécanismes d'adsorption et de décrire le comportement du système à l'équilibre.

Pour répondre à ces objectifs, ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur le phénomène d'adsorption, ses mécanismes fondamentaux, les différents types d'adsorbants ainsi que ses principales applications.

Le deuxième chapitre est consacré à la pollution par les colorants, à leurs impacts environnementaux et sanitaires ainsi qu'aux différentes méthodes de traitement utilisées pour leur élimination.

Le troisième chapitre décrit les matériaux, réactifs et équipements utilisés au cours de cette étude. Il présente la préparation de l'adsorbant naturel à base d'*Araucaria heterophylla* ainsi que celle des solutions de vert de malachite. Les méthodes expérimentales et analytiques adoptées sont également détaillées, notamment la détermination du pH_{PZC} , les analyses par spectrophotométrie UV-Visible et les protocoles appliqués pour l'étude du processus d'adsorption.

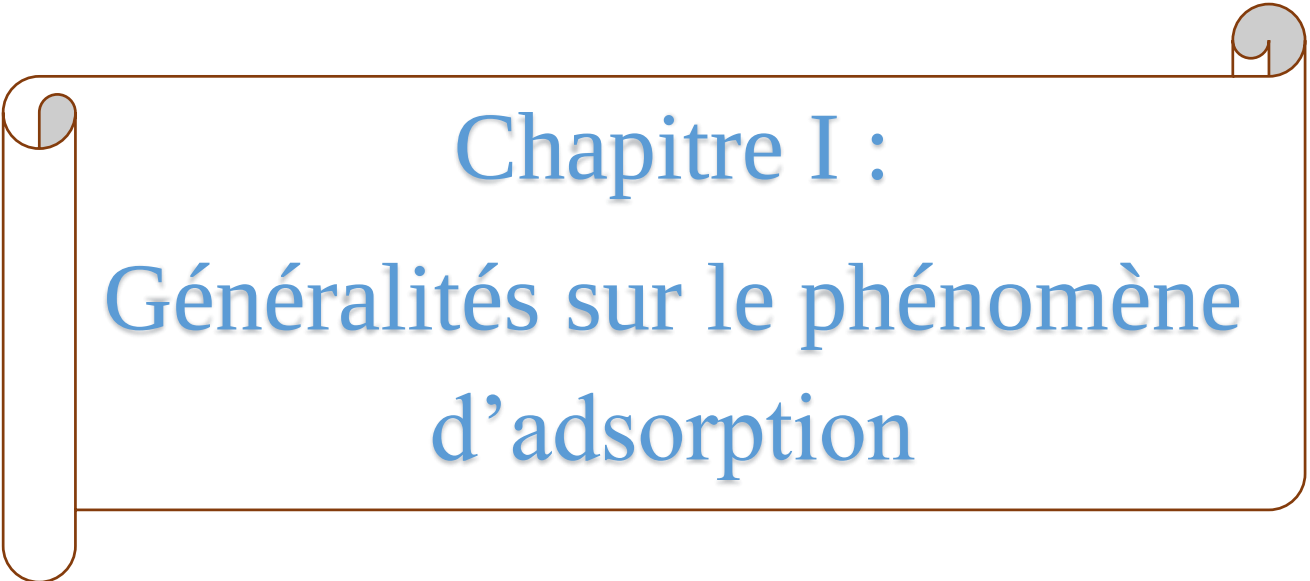
Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion. Il analyse l'influence des paramètres opératoires sur le processus d'adsorption, expose les études cinétiques ainsi que les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich appliqués à l'interprétation des résultats.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et propose quelques perspectives pour de futurs travaux visant l'amélioration et la valorisation de ce procédé dans le domaine du traitement des eaux.

Références bibliographiques

- [1]. MASTAKI, Gabriel A ; Les énergies renouvelables et le droit international de l'environnement à l'aune d'un environnement sain. (2023).
- [2]. RANGABHASHIYAM S, ANU N, and SELVARAJU N; “Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents,” J. Environ. Chem. Eng., vol. 1, no. 4, pp. 629–641, Dec. (2013).
- [3]. Ahmed M.J, Dhedan S.K, Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibria, pp.9-14 ,317 (2012) .

Partie bibliographique

A decorative graphic consisting of a brown rectangular frame with rounded corners. On the left side, a vertical scroll-like element is attached, featuring a grey circular detail at the top. On the right side, another scroll-like element is attached at the top, also with a grey circular detail. The text is centered within the frame.

Chapitre I : Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.1. Introduction

Le phénomène de fixation à la surface des solides joue un rôle fondamental dans de nombreux processus chimiques et industriels, et il est exploité pour la séparation, purification et le contrôle des substances dans divers milieux. Ce processus, connu sous le nom d'adsorption, a été introduit par Kayser en 1881 pour désigner une fixation qui se produit uniquement à la surface du solide [1].

L'adsorption représente un phénomène physico-chimique de surface, où des molécules, atomes ou ions d'une phase liquide ou gazeuse, appelés adsorbats, se fixent sur un solide appelé adsorbant. Elle se distingue de l'absorption, qui est un processus de profondeur, puisque l'adsorption se limite à la surface et peut être physique (forces de Van der Waals) ou chimique (liaisons avec les sites actifs du solide). Elle peut être mono-moléculaire ou multimoléculaire et fait partie des processus généraux de sorption.

Le processus dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et de la nature de l'interface, avec généralement une diminution de l'énergie libre de surface et de l'entropie, et parfois une variation d'enthalpie. Les matériaux couramment utilisés incluent le charbon actif, le gel de silice, les zéolithes et les argiles poreuses.

L'adsorption est largement utilisée dans diverses industries et applications environnementales ou pharmaceutiques. Elle sert à la séparation de mélanges gazeux ou liquides, à la récupération de solvants, au stockage de gaz et à d'autres procédés industriels.

Ce chapitre présente les principes de l'adsorption, les types d'adsorbants et leurs propriétés, ainsi que les applications variées de ce phénomène.

I.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, qui peut être de nature physique ou chimique, se produisant à l'interface entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les molécules présentes dans des effluents, qu'ils soient liquides ou gazeux, appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide, connu sous le nom d'adsorbant, sous l'effet d'interactions physiques et/ou chimiques. Elle se distingue de l'absorption, qui correspond à la pénétration des molécules dans le volume du matériau. C'est un processus qui se réalise assez rapidement et aboutit à un état d'équilibre entre les molécules adsorbées et celles restant en solution.

L'équilibre dépend de la concentration du soluté et des propriétés de l'adsorbant, notamment de la surface disponible.

Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes, qu'elles soient sous forme d'ions ou non, et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface de l'adsorbant se fait généralement par diffusion moléculaire dans les pores [2]. L'adsorption est largement exploitée pour la séparation et la purification des fluides, notamment dans le traitement des eaux, l'épuration des gaz, ainsi que dans de nombreuses applications industrielles.

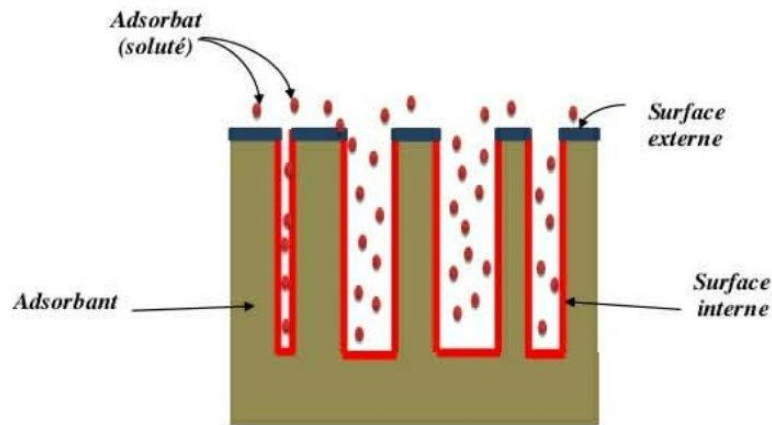


Figure I.1 : Phénomène d'adsorption.

I.3. Principe de l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbants) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbats).

Le transfert de matière des molécules a lieu de la phase liquide vers l'intérieur de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant. Les matériaux utilisés pour l'adsorption possèdent de grandes surfaces spécifiques, généralement développées sur des matériaux poreux industriels. Plus le réseau de pores et de trous à l'intérieur de l'adsorbant est grand, plus sa capacité d'adsorption est grande [3]. Au cours de l'adsorption d'une espèce chimique comme une molécule polluante en solution aqueuse.

Les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique et de faible force, avec des énergies d'interaction variant entre 5 et 40 kJ/mol. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat à l'adsorbant.

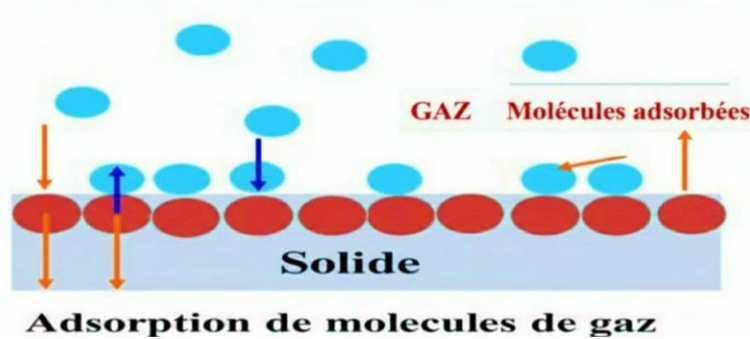


Figure I.2 : Principe du phénomène de l'adsorption.

I.4. Type d'adsorption

En fonction des variétés et de la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que des forces qui retiennent les adsorbats sur la surface solide, on identifie deux catégories d'adsorption : la Physisorption et la chimisorption.

I.4.1. L'adsorption physique (physisorption)

Il s'agit d'une adsorption de caractère physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont comparables aux forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se distingue par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de Liquéfaction du gaz adsorbé ;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

I.4.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Il s'agit d'une adsorption de caractère chimique, qui provient des forces de liaison de nature chimique (qui sont nettement plus fortes que les forces de Van der Waals) avec une mise en commun ou Transfert d'électrons. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [4].

La chimisorption se distingue par les éléments suivants :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation du volume de matière adsorbée avec l'élévation de la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (entre 40 et 100 kJ/mol), environ dix fois supérieure à l'adsorption physique ;
- Son caractère irréversible ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbants.

Lorsque les conditions sont favorables, il n'est pas rare que l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

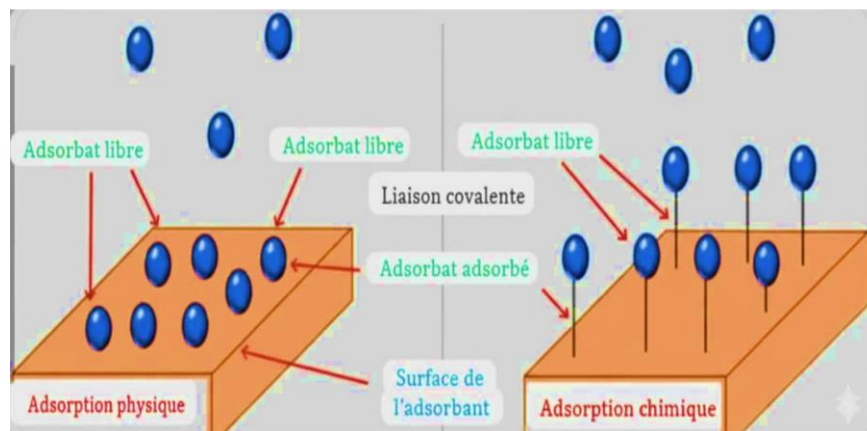


Figure I.3 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.1 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	Moins de 40 kJ/mol	40 à 100 kJ/mol
Température du processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Élevée
Type de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Énergie d'activation	Insignifiante	Peut être impliquée
Cinétique	Très rapide	Lente
Condition de surface	Formation de multicouches	Mène généralement à une monocouche

I.5. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en plusieurs étapes. Le phénomène d'adsorption, influencé par la diffusion des molécules, atteint un état d'équilibre relativement rapidement (de quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se déroule en plusieurs phases. Avant son adsorption, le soluté subit plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle proche de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film de liquide vers la surface des grains), ce qui correspond au transfert du soluté depuis la solution jusqu' à la surface externe des particules.
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs). Le transport de masse à l'intérieur des pores se produit

Dans le fluide qui remplit ces pores, les molécules se déplacent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Pour certains types d'adsorbants, il peut également y avoir une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces internes des pores au niveau d'un grain d'adsorbant.

4. Réaction d'adsorption au niveau des sites actifs. Une fois qu'une molécule est adsorbée, elle est considérée comme étant immobile.

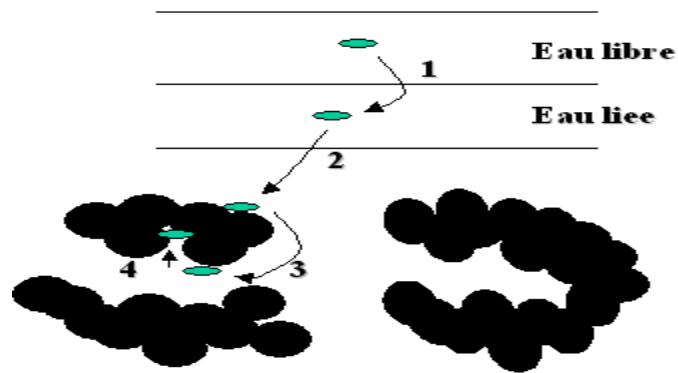


Figure I.4 : Mécanisme du phénomène de l'adsorption.

I.6. Les facteurs influençant l'adsorption

Les facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption sont comme suit :

I.6.1. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption

Étant donné que les matières à adsorber doivent se déplacer dans un solvant dont la viscosité varie, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse.

- A. Granulométrie :** Plus l'adsorbant est finement divisé (avec un petit diamètre de grains), plus la surface de contact sera grande.
- B. Surface spécifique :** La surface spécifique, également désignée par l'aire massique, représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux [5], car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux.

L'adsorption croît avec l'augmentation de la surface de l'adsorbant. Cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

C. Polarité : L'affinité d'adsorption dépend fortement de la polarité de l'adsorbat et de l'adsorbant. En général, les adsorbants polaires retiennent mieux les molécules polaires, tandis que les adsorbants apolaires ont une meilleure affinité pour les molécules apolaires.

D. La masse de l'adsorbant : La capacité d'adsorption est d'autant plus élevée que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Étant donné le coût élevé des adsorbants, il est conseillé choisir un rapport liquide/solide optimal.

I.6.2. Influence de la nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont essentielles dans le processus d'adsorption. Elles se caractérisent par plusieurs paramètres :

A. Taille et structure moléculaire : La structure d'une molécule est un facteur clé qui impact la rétention des adsorbats. Plus la structure est volumineuse, plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. La capacité de rétention est optimale lorsque la taille de la molécule est inférieure au diamètre des pores de l'adsorbant, ce qui permet une diffusion rapide du soluté à travers le volume poreux vers les sites d'adsorption. Le poids et la taille moléculaire jouent également un rôle dans ce mécanisme.

B. Solubilité : une substance moins soluble dans son milieu est généralement mieux adsorbée [6].

C. pKa : Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH influence donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviennent dans le mécanisme d'adsorption. La rétention est fortement influencée lorsque le pH est proche du pKa.

D. Polarité et interactions moléculaires : La polarité de l'adsorbat est un facteur déterminant : un soluté polaire présente plus d'affinité soit pour le solvant, ou l'adsorbant, selon celui qui est le plus polaire. Les groupes fonctionnels présents dans la molécule (tels que les alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogènes) peuvent induire des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Les molécules ayant un grand volume électronique (I_2 , CO_2) présentent des forces de dispersion plus fortes que les petites molécules (H_2 , He), tandis que les molécules polaires peuvent établir des interactions dipôle-dipôle ou des liaisons hydrogène spécifiques.

E. La concentration : La concentration de l'adsorbat constitue un paramètre déterminant dans le phénomène d'adsorption. Pour les faibles concentrations dissoutes, il est généralement constaté que le taux d'adsorption suit la loi de Freundlich. L'adsorption des substances ou des ions augmente avec leur concentration dans la solution ; toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration et se produit plus lentement [7].

I.6.3. Influence de l'agitation sur l'adsorption

Les tests révèlent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation peuvent avoir un impact significatif sur la quantité adsorbée.

I.6.4. Conditions opératoires

L'efficacité du processus d'adsorption est fortement influencée par les paramètres opératoires, notamment le pH et la température, qui affectent directement les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

A. Le pH : Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption car il influence à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que le mécanisme d'adsorption. Il est donc essentiel d'analyser l'efficacité de l'adsorption à différentes valeurs de pH.

L'adsorption est également affectée par les caractéristiques de la surface de l'adsorbant, liées à sa morphologie et à sa charge. La charge nette de surface résulte de la nature des groupements fonctionnels présents. L'évolution de cette charge indique un point de neutralité, connu sous le nom de pH_{pzc} (pH du point de charge nulle).

- $pH < pH_{pzc} \rightarrow$ la charge nette de surface est positive ;
- $pH > pH_{pzc} \rightarrow$ la charge nette de surface est négative.

B. La température : L'adsorption est un phénomène exothermique. En règle générale, l'adsorption physique se produit à basse température, tandis que l'adsorption chimique exige souvent des températures plus élevées, ce qui impose de fixer la température du processus dès le départ. En général aucun changement significatif n'est observé entre 5 et 20 °C.

De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature, ce qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques [8].

I.6.5. La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide s'effectue à un rythme beaucoup plus lent. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles la décoloration de solution à l'aide d'adsorbants solides se réalise souvent à des températures élevées.

I.7. Application

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption se basent sur trois caractéristiques fondamentales qui la différencient des autres méthodes de séparation :

- ❖ L'aptitude à retenir de très petites particules, comme les colloïdes ;
- ❖ la capacité de capture des composants à très faible concentration, tels que les impuretés ou les molécules et ions métalliques responsables de couleurs, d'odeurs, de saveurs désagréables, ou même à des effets toxiques ;
- ❖ la sélectivité de l'adsorbant pour certains éléments constitutifs du mélange.

Les applications significatives de l'adsorption incluent :

- le séchage, la purification et la désodorisation des gaz ;
- la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- le raffinage et la purification des produits pétroliers, ainsi que de matières grasses animales et végétales ;
- la catalyse de contact ;
- la récupération des solvants volatils et de l'alcool lors du processus de fermentation ;
- la décoloration des liquides ;
- la chromatographie gazeuse, une méthode de séparation fondée sur les différences de vitesse d'adsorption des substances sur un adsorbant spécifique ;
- la dessiccation de produits organiques industriels ;
- le traitement des eaux issues de différentes industries (agroalimentaires, textiles, etc.).

I.8. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption montre comment q_{eq} varie en fonction de c_{eq} , représentant la quantité d'une substance adsorbée sur un solide à l'équilibre en relation avec la concentration du composé qui peut être adsorbé à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités, En phase aqueuse, on utilise principalement le mg/g.

Bien que ces isothermes soient initialement définies pour l'adsorption des gaz en fonction de la pression partielle, elles servent de référence pour classifier les comportements d'adsorption en phase liquide.

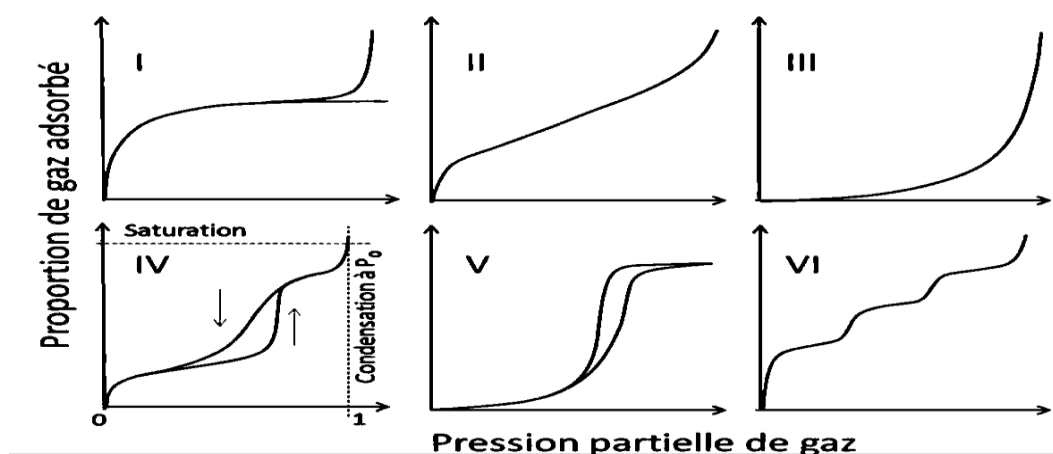


Figure I.5 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.

I.9. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériel adsorbant est définie comme la masse ou le volume du substrat qui est retenu par unité de poids de l'adsorbant pour une température donnée.

Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (dimension des molécules, leur solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, nature et structure des particules de l'adsorbant, etc.) [9]. Elle peut être généralement exprimée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (I.1)$$

Avec :

Q_e : capacité d'adsorption du support (mg/g).

C_0 : La concentration initiale du substrat (mg/L) à $t=0$.

C_e : La concentration à l'équilibre (mg/L).

V : Le volume de la solution (L).

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

I.10. Modélisation des isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été décrit par divers modèles tant mathématiques qu'empiriques, chacun étant fondé sur des postulats et des simplifications. Parmi les modèles fréquemment employés, on trouve : Langmuir, Freundlich, Temkin, BET.

I.10.1. Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité d'adsorption maximale qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. La signification de l'isotherme de Langmuir réside dans sa possibilité d'application théorique à une surface complètement homogène, sans interactions entre les molécules adsorbées. L'isotherme se décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{K_L \times Q_{\max} \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (I. 2)$$

Avec :

C_e : La concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

Q_e : La quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K_L : La constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

$Q_{\max}$: La capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La transformation de l'équation de Langmuir en forme linéaire permet d'obtenir la capacité de saturation Q ainsi que la Constante de distribution $K_D = \frac{1}{Q_{\max}}$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L \times Q_{\max}} \times \frac{1}{C_e} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{I.3})$$

Le diagramme ci-après démontre l'isotherme de Langmuir (Figure I.6). Les valeurs des constantes $Q_{\max}$ et K_L peuvent être déterminées par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme illustré par la courbe (courbe a) qui est représentée par $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ et correspond à l'adsorption maximale ; Cependant, celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b) [10].

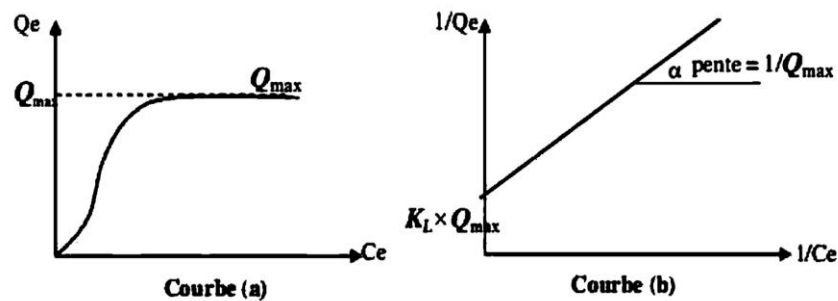


Figure I.6 : Représentation de l'isotherme de Langmuir.

I.10.2. Modèle de Freundlich

En 1894, Freundlich et Küster ont proposé une isotherme d'adsorption qui a été nommée d'après Freundlich. Ce modèle repose sur une formule empirique qui décrit comment les énergies varient en fonction de la quantité absorbée. Cette répartition des énergies d'interaction est due à la diversité des sites d'adsorption. A la différence du modèle de Langmuir, la formule de Freundlich ne fixe pas de maximum pour l'adsorption, ce qui limite son utilisation à des environnements dilués. Cependant, cette approche accepte l'idée d'interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante [11] :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{I.4})$$

Avec :

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g ou mol/g).

C_e : concentration des ions à l'état d'équilibre (mg /l ou mol /l).

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

La transformation linéaire de cette équation permet de calculer les constantes mentionnées auparavant.

$$\ln Q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (\text{I.5})$$

I.10.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue avec l'augmentation du recouvrement, en raison d'une réduction des interactions entre l'adsorbant et adsorbat. L'adsorption se caractérise donc par une distribution homogène des énergies de liaison à la surface.

L'isotherme de Temkin est présentée sous cette forme :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln (AC_e) \quad (\text{I.6})$$

Avec :

Q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre sur la surface solide (mg/g ou mmol/l).

C_e : concentration de la substance dans la solution à l'état d'équilibre (mg/L ou mmol/l).

R : constante universelle des gaz (8,314 J/mol K).

T : température absolue(K).

b : constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption par mol (J/mol).

A : constante d'équilibre de l'adsorption (associée à l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat) (L/g).

Sous forme linéaire, elle s'exprime comme suit :

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{I.7})$$

Avec :

$B = \frac{RT}{b}$ (B : Constante de Temkin dérivée de l'équation (mg/g)).

I.10.4. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui fixe les couches additionnelles. Le modèle prend également en compte la saturation et implique la condensation de la matière adsorbée dans le solvant, exprimée par la concentration C_s de saturation.

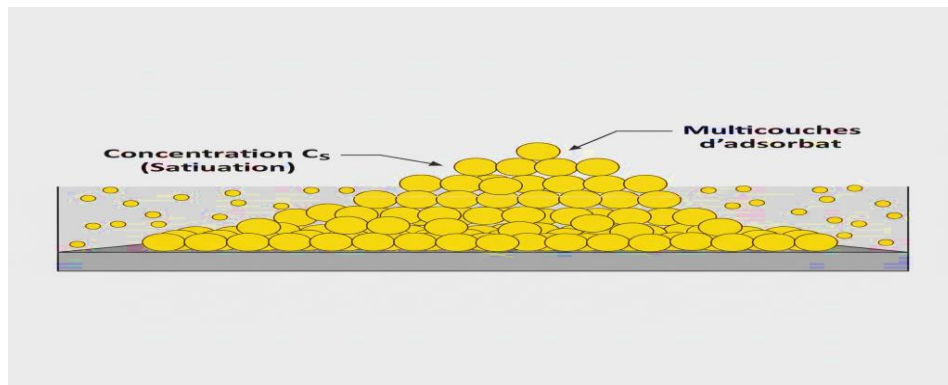


Figure I. 7 : Modèle d'adsorption multicouche (BET) à la concentration de saturation C_s .

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [12] :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_s} \right)}{\left(1 - \frac{C}{C_s} \right) \left[1 + \frac{(K_B - 1)C}{C_s} \right]} \quad (\text{I.8})$$

Avec :

C : concentration à l'équilibre (mg/L).

C_s : Concentration de saturation (mg/L).

Q_e : Capacité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche en (mg/g).

K_B : Constante de B.E.T.

La transformation de l'équation (I.8) et sa représentation graphique en termes de C/Q_e ($C_s - C$) par rapport à C/C_s permettent d'identifier les valeurs de K_B et Q_m .

$$\frac{C}{Q_e(C_s - C)} = \frac{1}{Q_m \cdot K_B} + \frac{K_B - 1}{Q_m \cdot K_B} \left(\frac{C}{C_s} \right) \quad (I.9)$$

I.11. Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption, initialement proposée par Gibbs est basée sur la nature de la partie initiale de la courbe ainsi que son inclinaison. Cette classification (Figure I. 8) regroupe les diverses sortes d'isothermes en quatre catégories principales :

- **Isotherme de type L** : C'est le modèle le plus courant parmi les courbes de sorption. Dans ce cas, l'adsorption est favorisée au début du processus, lorsque tous les sites d'adsorption sont disponibles ;
- **Isotherme de type S** : Ce graphique est le résultat de l'orientation verticale des molécules adsorbées sur la surface pendant le processus d'adsorption. Cela se produit en raison des interactions attractives entre les molécules adsorbées elles-mêmes (effet coopératif) ;
- **Isotherme de type H** : Caractérisée par une partie fortement verticale de la pente initiale, indiquant des interactions très fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant où toutes les molécules du soluté se fixent sur le solide. Ces courbes se rencontrent dans des situations particulières où l'adsorbat présente une affinité extrêmement forte avec le substrat ;
- **Isotherme de type C** : On ne la trouve que dans des cas particuliers, où les solutés pénètrent plus facilement dans le solide que le solvant [13].

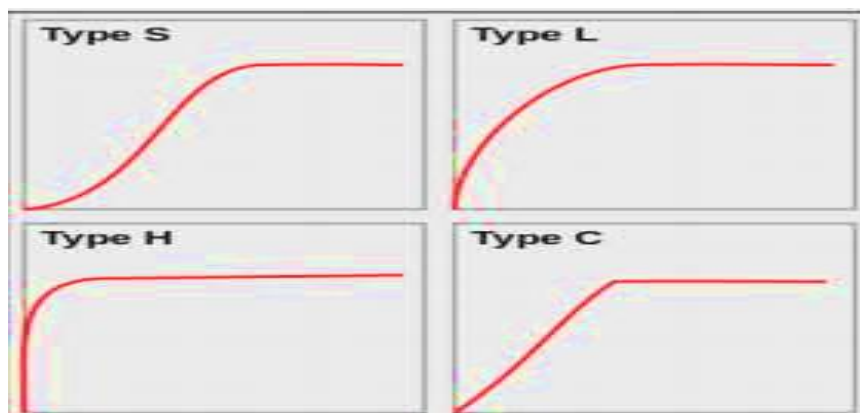


Figure I. 8 : Classes des isothermes selon Gibbs.

I.12. Cinétique d'adsorption

Différents processus physiques et physico-chimiques peuvent influencer la vitesse d'adsorption d'un contaminant dans une solution aqueuse sur un matériau adsorbant.

- A. L'adsorption ciblée sur les surfaces internes des pores ;
- B. Les interactions variables en intensité en raison des groupes chimiques en surface des substances carbonés ;
- C. La migration du contaminant à l'intérieur du volume poreux (figure I. 9).

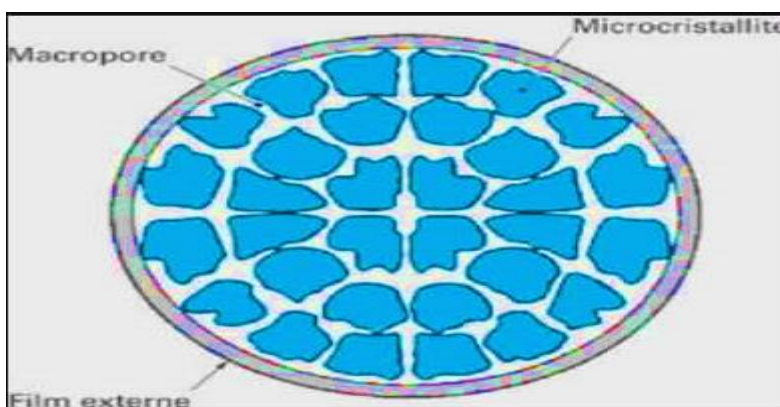


Figure I. 9 : Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [14].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être divisés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, notamment 4 étapes principales peuvent être identifiées :

1. Transfert de la matière depuis la solution vers la couche limitante qui enveloppe la particule ;
2. Transfert de cette couche vers la surface de l'adsorbant (diffusion externe) ;
3. Transfert de la surface vers les sites d'adsorption (diffusion intra-particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
4. Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

1.13. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente le deuxième paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'évaluer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la

Phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet égard, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (qui est un modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire.

I.13.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation de Lagergren, proposée en 1898 [15] est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle se formule de la manière suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{I.10})$$

L'intégration de cette équation, en appliquant les conditions aux limites ou $Q = 0$ à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$ fournit :

$$\ln\left(\frac{Q_e - Q_t}{Q_e}\right) = -k_1 \cdot t \quad (\text{I.11})$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

t : temps (min).

Dans le cas où ce modèle représente fidèlement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques du modèle peuvent être déterminés en traçant la droite correspondant à la fonction :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \cdot t \quad (\text{I.12})$$

Où : $-k_1$ et $\ln(Q_e)$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite.

I.13.2. Modèle de la cinétique pseudo-deuxième ordre

Une autre formule fréquemment utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle implique la présence d'une chimisorption, comme un échange d'électrons entre la molécule d'adsorbat et le solide adsorbant.

Il obéit à la relation suivante [16] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.13})$$

Avec :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

En intégrant l'équation avec les conditions aux limites où $Q_t = 0$ à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, on obtient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 Q_e^2)} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{I.14})$$

I.13.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)

Ce modèle cinétique s'appuie généralement sur les travaux de Weber et Morris [17] sur l'adsorption par charbon actif et montre que la quantité en adsorbat (Q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{0.5}$) dont la pente est assimilée à la constante de vitesse selon l'équation suivante :

$$Q_t = K_{int} t^{0.5} + X_t \quad (\text{I.15})$$

Avec :

K_{int} : Constante de la diffusion intra-particulaire de Weber et Morris ($\text{mg. g}^{-1}.\text{min}^{1/2}$).

$t^{0.5}$: Racine carrée du temps ($\text{min}^{1/2}$).

X_t : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg. g^{-1}).

Les formules mathématiques de chaque modèle de la cinétique sont représentées dans le tableau I-2.

Tableau I.2 : Principaux modèles cinétiques.

Modèle	Expression mathématique	Tracé
Pseudo-premier ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$	$\ln(Q_e - Q_t)$ vs t
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$	$\frac{t}{Q_t}$ vs t
Diffusion intra-particulaire	$Q_t = K_{int} t^{0.5} + X_t$	Q_t vs $t^{0.5}$

I.14. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

De manière générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) [18]. L'évaluation de la chaleur d'adsorption ΔH° constitue le critère principal permettant de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption ΔH° est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [19] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.16})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e \quad (\text{I.17})$$

$$\ln K_e = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (\text{I.18})$$

Avec :

ΔG° : l'énergie libre de Gibbs (J.mol^{-1}).

ΔH° : l'enthalpie d'adsorption (J.mol^{-1}).

ΔS° : l'entropie ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

R : la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$).

K_e : la constante thermodynamique d'équilibre liée à l'adsorption.

En traçant $\ln K_e$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite dont la pente est $-\Delta H^\circ / R$ et l'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ / R$.

I.15. Les adsorbants

Tous les solides ont la capacité de fonctionner comme adsorbants. Cependant, seuls les matériaux possédant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) présentent un intérêt pratique.

En général, les adsorbants industriels présentent des surfaces spécifiques qui dépassent $100 \text{ m}^2/\text{g}$, et peuvent atteindre plusieurs milliers de m^2/g . Cette grande surface active est essentiellement liée à leur structure poreuse, la majeure partie de la surface impliquée dans l'adsorption se trouve à l'intérieur des

Pores. Cependant, certaines molécules ne peuvent être adsorbées lorsque la taille des pores est trop faible par rapport à leurs dimensions.

D'après la classification de l'IUPAC, les pores sont classés en trois catégories :

- ❖ les macropores ($d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$) ;
- ❖ les mésopores ($2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$) ;
- ❖ les micropores ($d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$) [20].

Les solides utilisés comme adsorbants se caractérisent souvent par une structure microporeuse, leur conférant une très grande surface active massique.

Les adsorbants employés dans la pratique peuvent être organiques (provenant des plantes ou des animaux) ou minéraux. Ils peuvent être utilisés tels quels ou après un traitement d'activation visant à augmenter leur porosité. On peut identifier cinq grandes catégories d'adsorbants physiques : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées, qui sont couramment utilisés dans diverses applications industrielles et environnementales variées.

I.15.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés possédant une structure cristalline tridimensionnelle avec des micropores. Elles sont composées de tétraèdres de SiO_4 et d' AlO_4 , ayant une formule globale de $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$, avec M généralement désignant un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes différant par la valeur de n et leur structure cristallographique [21].

La structure des zéolithes, qui comprend des cavités et de canaux de dimension moléculaire, leur confère des propriétés adsorbants et une bonne sélectivité, ce qui les classe parmi les tamis moléculaires. Lorsqu'elles sont soumises à une chaleur modérée, ces zéolithes peuvent libérer leur eau de cristallisation sans altération de leur structure, ce qui augmente leur capacité d'adsorption. On distingue des zéolithes naturelles et des zéolithes synthétiques présentant des performances adsorbants élevées [22].

Elles se présentent sous différents formats tels que la poudre, les granulés ou les extrudés. Bien que leur surface spécifique ne dépasse généralement pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$, les zéolithes sont largement utilisées comme adsorbants ou catalyseurs dans de nombreuses applications industrielles [23].

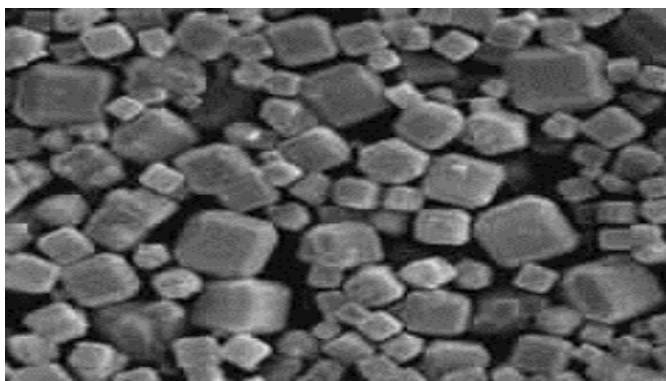


Figure I.10 : Représentation de la zéolithe.

I.15.2. Charbons actifs

Le charbon actif est l'adsorbant le plus classique et le plus couramment utilisé en raison de sa très grande capacité d'adsorption et de sa cinétique rapide [24]. Il est fabriqué à partir de matières organiques riches en carbone, telles que le bois, les tourbes ou d'autres types de végétaux, à travers un procédé de carbonisation suivi d'un processus d'activation.

Les charbons actifs sont généralement préparés par pyrolyse d'un précurseur carboné, conduisant à un charbon de bois qui est ensuite oxydé, le plus souvent par la vapeur d'eau, dans des conditions contrôlées afin de développer une structure fortement microporeuse [25]. Il existe aussi des charbons actifs désignés comme « chimiques », qui sont produits par activation à chaud en présence d'agents déshydratants comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc.

Selon leur méthode de préparation, les charbons actifs peuvent se présenter sous forme de poudre ou de grains. Ils se caractérisent par une surface spécifique très élevée, généralement comprise entre 500 et 1500 m²/g [26], ainsi qu'une porosité importante. Leur nature principalement hydrophobe, leur large domaine d'application, leur efficacité et leur coût relativement modéré font des charbons actifs les adsorbants les plus utilisés dans de nombreux procédés industriels et environnementaux.

Tableau I.3 : Différents types de charbon actif.

Charbon actif en poudre (CAP)	Charbon actif en grain (CAG)	Charbon actif extrudé (CAE)
		
10 – 50 μm	0,2 – 5 mm	0,8 – 5 mm

I.15.3. Gel de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique, ou bien en utilisant un sol de silice. Une fois le gel formé, il est lavé, séché et activé [27].

La porosité de la structure est formée par l'agglomération des microparticules quasiment sphériques, présentant une taille relativement homogène, variant entre 2 et 20 nm. On peut distinguer deux catégories de gels de silice : les microporeux, qui sont plutôt hydrophiles, et les macroporeux, plus flexibles, qui se différencient par la dimension de leurs pores.

La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles (SiOH), qui conduisent à des liaisons hydrogène, permettant ainsi l'adsorption préférentiellement de molécules polaires telles que l'eau et les alcools. La surface spécifique de ces gels peut varier entre 300 et 800 m^2/g .

Les utilisations principales des gels de silice comprennent le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, ainsi que diverses autres utilisations dans le domaine industriel.



Figure I. 11 : Représentation des gels de silice.

I.15.4. Les argiles

Le mot " argile" trouve son origine chez les grecs, dérivant de "Argos" qui évoque une substance de couleur blanche. L'argile est une substance minérale définie par sa constitution atomique, le nombre d'atomes et leur agencement. Le terme "argiles" englobe non seulement un type de roche et la matière première qu'elle produit, mais désigne également un secteur granulométrique composé de particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$). Ces minéraux argileux sont responsables des propriétés de l'argile telles que le gonflement, la plasticité et les capacités d'adsorption .L'argile brute représente un mélange de minéraux argileux (comme la kaolinite, la montmorillonite...) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (quartz, cristobalite, dolomite, calcite, ...) [28].



Figure I. 12 : Représentation des argiles actives.

I.15.5. Les alumine activée

Les aluminés activés sont obtenues grâce à une thermolyse rapide du tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ aboutissant à un produit dont la composition est approximativement $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, et qui présente une structure poreuse due à l'élimination de molécules d'eau. La surface des pores est recouverte de groupes Al-OH , et l'adsorption se fait principalement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

Les aluminés activés sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires modérée et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.



Figure I .13 : Représentation des grains des aluminés activés.

I.15.6. Adsorbants à base de polymère

La plupart de ces produits sont encore en phase de développement, avec des utilisations très limitées et spécifiques. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène : le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui introduit une certaine porosité entre les chaînes dans la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes.

Ces matériaux peuvent être utilisés directement ou peuvent être soumis à un processus de carbonisation. Cela produit alors des adsorbants similaires au charbon actif. Si le polymère initial est préparé en fibres, il est possible de le tresser afin de créer des tissus de charbon actif. Étant donné que le diamètre des fibres est autour de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [29].

I.16. Les Bioadsorbants

I.16.1. Définition et concept de la biosorption

La biosorption désigne un mécanisme physico-chimique tirant parti de matériaux d'origine biologique (biomasse vivante ou morte) pour immobiliser et éliminer différents polluants, en particulier les colorants, dans divers milieux.

Elle sert d'alternative ou de complément aux méthodes traditionnelles coûteuses, car ces bioadsorbants fixent les substances ciblées à leur surface ou à l'intérieur de leur structure par des interactions physico-chimiques telles que l'adsorption, la chélation ou la précipitation.

Les bioadsorbants sont utilisés depuis plus de 2000 ans et se caractérisent par leur renouvelabilité [30], leur biodégradabilité et leur faible coût. Ils contiennent de longues chaînes moléculaires dotées de nombreuses fonctions chimiques réactives.

I.16.2. Origine, nature et classification des bioadsorbants

Les bioadsorbants peuvent être classés selon leur nature et leur origine générale en plusieurs catégories :

A. Biomasse végétale : Comprend les plantes et leurs produits dérivés tels que les feuilles, les racines, les plantes aquatiques et les résidus agricoles, qui ont été largement étudiés en raison de leur richesse en polymères naturels. Ils englobent les algues, les coques marines, ainsi que des biomasses ayant subi des modifications chimiques ou biologiques. Souvent, ce sont des déchets agricoles ou industriels possédant des propriétés d'adsorption intrinsèques, ce qui en fait des matériaux peu coûteux (Exemple : fibres issues de plantes, écorces, bagasse, balles de riz, ainsi que la biomasse d'*araucaria heterophylla*).

B. Biopolymères : Parmi les exemples figurent la chitine, le réputé réactif chitosane et l'alginate, qui ont une grande capacité à retenir les polluants.

C. Micro-organismes : Englobe les bactéries, les champignons et les levures, souvent employés sous leur forme inactive (biomasse morte).

On peut également les distinguer selon leur milieu d'origine :

- **Origine aquatique** : Inclut la biomasse végétale et animale, ayant une bonne capacité d'adsorption, avec une préférence pour la biomasse morte afin d'éviter la toxicité et le besoin de maintenance ;
- **Origine agro-industrielle** : Englobe les matériaux végétaux provenant de l'agriculture ou de l'industrie, qui sont riches en tanins et efficaces pour la rétention des polluants.

I.16.3. Composition chimique

L'efficacité des bioadsorbants repose essentiellement sur leur contenu en polymères naturels :

- Cellulose ;
- Hémicellulose ;
- Lignine ;
- Tanins.

La cellulose est un polymère linéaire constitué de glucose lié par des liaisons β (1 $\rightarrow$ 4) [31], contenant de nombreux groupes hydroxyles qui influencent son comportement physico-chimique.

L'hémicellulose possède une structure amorphe et facilement hydrolysable.

La lignine est un polymère phénolique complexe, insoluble dans l'eau, et représente le deuxième biopolymère le plus répandu après la cellulose.

Les tanins sont des composés polyphénoliques qui confèrent une grande capacité d'adsorption. Ces composants représentent une proportion importante de la biomasse et déterminent ses propriétés adsorbantes.

I.16.4. Groupes fonctionnels et sites actifs

Les bioadsorbants contiennent plusieurs groupes chimiques actifs responsables de la fixation des colorants. Ces groupes servent de sites de liaison avec les polluants, dont les principaux sont :

- ❖ Hydroxyles (-OH) ;
- ❖ Carboxyles (-COOH) ;
- ❖ Amines (-NH₂).

I.16.5. Mécanismes de biosorption

Les mécanismes principaux auxquels on fait référence incluent :

- ✚ Échange d'ions ;
- ✚ Complexation (création de complexes stables) ;
- ✚ Interactions physiques, comme les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène.

I.16.6. Avantages des bioadsorbants

- ✓ Coût réduits et disponibilité régionale ;
- ✓ Ressources renouvelables et biodégradables ;
- ✓ Efficacité élevée pour l'élimination des colorants, même à de faibles concentrations ;
- ✓ Possibilité de régénération et de réutilisation.

I.16.7. Modification des bioadsorbants

Afin d'optimiser leurs capacités, plusieurs types de modifications peuvent être réalisées :

A. Modifications physiques : Lavage, séchage, broyage, tamisage

B. Modifications chimiques : Activation acide ou basique (HCl, NaOH), greffage chimique, ou Pyrolyse.

Ces traitements permettent d'augmenter le nombre de sites actifs et d'améliorer les propriétés physico-chimiques des matériaux.

I.17. Conclusion

En conclusion, l'étude de l'adsorption constitue un pilier fondamental de la chimie physique et du génie des procédés. Ce phénomène, qu'il soit d'origine physique ou chimique, est régi par des mécanismes complexes influencés par divers paramètres opérationnels tels que la température, le pH et la nature des matériaux impliqués (adsorbant et adsorbat).

Grace à la modélisation des isothermes tels que Langmuir et Freundlich, ainsi qu'à l'analyse cinétique, il est désormais possible de prédire l'efficacité du transfert de matières avec une grande précision. L'utilisation d'adsorbants variés, allant du charbon actif aux zéolithes, souligne l'importance de cette méthode dans des domaines cruciaux comme le traitement des eaux, la purification de l'air et les applications industrielles.

Finalement, l'adsorption reste une solution à la fois économique et écologique face aux défis environnementaux actuels.

Références bibliographiques

- [1]. Boulkhrah H ; Cours "Adsorption technique", Faculté de Technologie, Université de Skikda.
- [2]. HILLEL M ; "Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain." Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, École Nationale Supérieure Polytechnique, (2009).
- [3]. ADDA A, BENHAMIDA S ; "Étude de l'élimination du Rouge Bemacide par le procédé d'adsorption sur un charbon actif granulaire." Mémoire de Master Académique, Option : Génie des procédés des matériaux, Département de Génie des Procédés, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2023).
- [4]. KADI H ; "Adsorption des colorants cationiques et métaux lourds sur bioadsorbant à base de Rosmarinus officinalis." Mémoire de Master, Spécialité : Génie des procédés des matériaux, Université de Blida 1, (2020).
- [5]. GHARBI H. K, GUENTRAH K ; "isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile." Mémoire de Master Académique, Spécialité : Génie chimique, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, (2021).
- [6]. BOULKRAH H ; "Étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants." Mémoire de magister en chimie, option pollution chimique et environnement, université de SKIKDA, pp : 51-53, (2008).
- [7]. BENIARBAH R, BOURBIA R, BOUTELLALA H ; "Adsorption des polluons organiques avec un nouveau adsorbant." Mémoire de Master en Génie de l'environnement, Université 20 Août 1955 Skikda, (2023).
- [8]. SEKRAF O, KHAIR F ; "Modélisation de l'adsorption : Application à la dépollution des eaux." Mémoire de Master en Chimie des matériaux, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [9]. BELAYACHI H ; « Élaboration de supports poreux carbonés par imprégnation », thèse de doctorat En sciences, université Abdelhamid ibn badis-mostaganem, (2016).

- [10]. ZAMOUCHE M ; « Étude et caractérisation de certains matériaux comme adsorbants », Thèse de Doctorat en Sciences en Génie des Procédés, Université de Constantine 3.
- [11]. TIFOUR C ; « L'adsorption d'un colorant Bleu de méthylène sur un déchet agro-alimentaire », Mémoire de Master Académique en Génie Chimique, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, (2022).
- [12]. HACHEMI F, MORTAD W ; « Élimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot », Mémoire de Master en Chimie, Université Abou-Bekr Belkaïd-Tlemcen, (2019).
- [13]. BENGHOUMI F, BOUREZG I ; « Étude de l'adsorption d'un colorant triphénylméthane sur un adsorbant commercial », Mémoire de Master en Chimie, Université Amar Telidji-Laghouat, (2022).
- [14]. Zoulalian A ; « Particules poreuses interactives - Interactions physiques d'adsorption », Techniques de l'Ingénieur, (2006) ; J1092. www.technique-ingenieur.fr.
- [15]. KHAN S.A, REHMAN R, KHAN M.A; "Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite", Waste Management, 15 (1995) 271–282.
- [16]. HO Y.S, MCKAY G; (1998). "Kinetic model for lead (II) sorption onto peat." Ads Sci Technol; 16: 943–55.
- [17]. BENJELLOUN M, MIYAH Y, AKDEMIR EVRENDILEK G, et al; "Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types." Arabian Journal of Chemistry, (2021).
- [18]. BALLA M ; « Aspect thermodynamique de l'adsorption du cadmium sur différentes argiles brutes Algériennes en milieu aqueux », Mémoire de Master en Sciences de la Mer, École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral (ENSSMAL), (2013).
- [19]. ABD EL-RAHMAN K.M, EL-KAMASH A.M, EL-SOUROUGY M.R, ABDEL-MONIEM N.M; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 268, p: 221,(2006).
- [20]. SUN L.M, MEUNIER F, BRODU N, MANERO M.H; « Adsorption - Aspects théoriques », Techniques de l'Ingénieur, J 2730, (2003).
- [21]. MOURAO P.A.M, CARROTT P.J.M, RIBEIRO CARROTT M.M.L; "Application of different

Equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork."

Carbon 44 (2006) 2422–2429.

[22]. MUNTHALI M.W, JOHAN E, AONO H, MATSUE N; "Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination", Journal of Asian Ceramic Societies Volume 3, Issue 3,(2015).

[23]. FIANI ; « Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur », Thèse (ou Mémoire), INPG-EMSE. Saint-Etienne. France, (2000).

[24]. VEDULA; "Flexible Nano-feeds of Carbide-derived Carbon." , (2011).

[25]. HALSEY G.D; "The role of surface heterogeneity", Advances Catalysis. 4 (1952) 259-269.

[26]. BENEFIELD L.D, JUDKINS J.F, WEAND B.L; "Process chemistry for water and wastewater treatment", Prentice Hall Inc., Englewood Cliff (N.J),(1982).

[27]. INDUSTRIAL ALUMINA CHEMICALS ; ACS Manographe. 184 (1986).

[28]. BOUGDAH N ; « Étude d'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister en chimie, Université de Skikda, Algérie, (2007).

[29]. MORENO-CASTILLA C; "Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials", (2004) 42, 83, 94. Available online at www.sciencedirect.com.

[30].BOUGUETTA F, BERRAI C ; "Étude de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par les épluchures de pomme de terre." Mémoire de Master en sciences Agronomiques, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2024).

[31]. BELGHOUL M.N, BERRAHMOUNE H ; "Étude et caractérisation d'un biosorbant pour l'élimination d'un polluant organique." Mémoire de Master Académique, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, (2022).



Chapitre II :

La pollution par les colorants et méthodes de traitement

II.1. Introduction

La pollution par les colorants constitue un enjeu environnemental majeur en raison de sa forte visibilité, même à de faibles concentrations, et de sa grande stabilité chimique. Leur présence dans les milieux récepteurs entraîne des modifications des propriétés physiques et chimiques du milieu, ce qui perturbe les écosystèmes en limitant la pénétration de la lumière et affectant les processus biologiques, tout en présentant des risques pour la santé humaine et la faune aquatique [1].

Face au durcissement des réglementations environnementales, les industries, notamment le secteur textile, sont contraintes de traiter leurs effluents avant rejet, d'autant plus que les colorants sont souvent résistants aux mécanismes naturels de dégradation. Les méthodes de traitement actuellement utilisées reposent principalement sur des procédés physico-chimiques tels que l'adsorption ou la coagulation-floculation. Cependant, malgré leur efficacité, ces techniques présentent des limites liées aux coûts élevés et à la production de boues secondaires.

Ainsi, le développement de traitements alternatifs plus performants et économiquement viables, tels que les procédés biologiques ou les systèmes combinés, apparaît indispensable [2].

Ce chapitre présente une synthèse sur la pollution par les colorants, leurs impacts environnementaux et sanitaires, ainsi qu'un aperçu des principales méthodes de traitement existantes, constituant une base théorique pour l'étude de solutions visant à réduire leur présence dans les écosystèmes.

II.2. Définition de la pollution

Dans les sociétés modernes, la pollution est devenue un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale, illustré par des crises telles que celles des déchets à Naples et de la qualité de l'air à Pékin.

La pollution se définit comme l'introduction directe ou indirecte de substances ou d'énergies étrangères (chimiques, biologiques, microbiologiques, bruit, chaleur ou lumière) dans l'environnement, entraînant des effets nuisibles sur la santé humaine, les organismes vivants et sur l'équilibre écologique. Elle survient lorsque la capacité naturelle d'autoépuration d'un écosystème est dépassée, provoquant ainsi une rupture de son équilibre.

On distingue trois principaux types de pollution :

A. Pollution des eaux : due aux rejets domestiques et industriels.

B. Pollution des sols : causée par l'accumulation de polluants affectant les transformations du sol et pouvant se transmettre par la chaîne alimentaire [3].

C. Pollution de l'air : liée aux émissions de composés toxiques et de substances perturbatrices dans l'atmosphère [4].

II.3. Classification de la pollution

Le phénomène de la pollution est complexe et multiforme, affectant l'environnement sous différentes formes et à divers niveaux. Afin de mieux comprendre ses impacts et d'organiser les stratégies de prévention et de gestion, il est essentiel de classifier la pollution selon différents critères. Cette classification facilite l'analyse, la surveillance et le contrôle de la pollution.

II.3.1. Classification selon la nature des polluants

La pollution peut être classée selon le type de polluant en trois grandes catégories : pollution chimique, pollution physique et pollution biologique [5].

1. Pollution chimique

Elle résulte de la libération de substances chimiques et organiques dangereuses, telles que les nitrates, les phosphates, l'ammoniac, les sels et les ions métalliques, qui augmentent la toxicité des polluants et affectent les organismes vivants. Les polluants chimiques incluent également les pesticides, les produits apparentés, les détergents, les colorants et autres éléments toxiques.

Cette pollution est souvent due aux rejets industriels contenant des substances non dégradables. Les colorants, qu'ils soient naturels ou synthétiques, font partie de ces polluants chimiques et peuvent modifier la couleur, la transparence et les propriétés chimiques de l'environnement.

2. Pollution physique

Elle se caractérise par toute modification des propriétés physiques de l'environnement due à des facteurs externes.

Les principales formes de pollution physique comprennent :

- la pollution mécanique, résultant de l'accumulation des déchets solides ;
- la pollution thermique, due à l'élévation de la température des milieux récepteurs par les activités industrielles ;
- la pollution nucléaire, provenant des résidus radioactifs, des explosions ou des accidents nucléaires.

Elle inclut également l'accumulation de matières solides de densités variées, telles que les matières décantées, les matières flottantes et matières non séparables selon leur densité.

3. Pollution biologique

Elle est causée par la prolifération de micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus, les parasites, les champignons et les efflorescences planctoniques. Cela comprend également l'apport massif de matières organiques issues des excréments, entraînant une augmentation des bactéries pathogènes dans l'environnement. L'homme et les animaux domestiques sont parmi les sources principales de ce type de pollution [6].

II.3.2. Classification de la pollution selon l'origine

Selon l'origine, la pollution peut être classée en quatre catégories principales : pollution domestique, urbaine, agricole et industrielle.

1. Pollution domestique

La pollution domestique est principalement liée aux rejets provenant des habitations, tels que les eaux de lavage, les huiles usées, les matières fécales et les déchets ménagers. Elle se caractérise par la présence de germes fécaux, de fortes teneurs en matières organiques, en sels minéraux ainsi qu'en détergents. Ce type de pollution peut altérer la transparence de l'eau, perturber son oxygénation et dégrader sa qualité physico-chimique et microbiologique.

2. Pollution urbaine

La pollution urbaine regroupe l'ensemble des rejets issus des habitations, des commerces et des activités collectives au sein des agglomérations. Elle comprend les eaux usées domestiques, les eaux de

Lavage collectif ainsi que divers produits rejetés par les habitants. Elle peut également inclure des rejets industriels déversés en quantités variables selon l'importance et l'activité de l'agglomération [7].

3. Pollution agricole

La pollution agricole résulte essentiellement des activités agricoles intensives. Elle se manifeste par des teneurs élevées en sels minéraux, notamment les composés azotés comme les nitrates et nitrites, ainsi que le phosphore et le potassium. Elle est également liée à l'utilisation de pesticides et d'engrais chimiques. L'agriculture contribue ainsi à l'introduction de polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines, notamment par le ruissellement et l'érosion des sols agricoles [8].

4. Pollution industrielle

La pollution industrielle est caractérisée par une grande diversité de polluants selon le type d'activité et l'usage de l'eau. Elle peut inclure des hydrocarbures, des métaux lourds, des acides, des bases, divers produits chimiques ainsi que des matières radioactives. Le développement rapide des techniques industrielles modernes a considérablement aggravé la pollution environnementale. Parmi les secteurs les plus polluants, l'industrie textile occupe une place majeure en raison de la nature et du volume de ses rejets riches en colorants.

II.4. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau se définit comme toute modification de sa composition d'origine, ayant un caractère gênant ou nuisible pour la consommation humaine et les écosystèmes. Cette altération est principalement causée par tous les rejets de composés toxiques issus des activités anthropiques dans l'écosphère.

On distingue généralement la pollution accidentelle et la pollution chronique. Une pollution accidentelle est une pollution ponctuelle, souvent de grande envergure, comme une marée noire. Une pollution chronique correspond quant à elle au rejet de matières permanentes de faibles doses de polluants dans un écosystème (émissions urbaines, activités agricoles, rejets industriels) [9].

L'évaluation de la contamination peut être basée sur des classifications selon les propriétés générales de l'effluent. La classification la plus évidente consiste à lister les composés présents dans l'eau selon leur taille.

En effet, l'eau à traiter contient de nombreux composés qui se répartissent en quatre grandes catégories :

- ❖ Les matières en suspension (MES) ;
- ❖ Les matières colloïdales ;
- ❖ Les matières dissoutes ou solubles ;
- ❖ Les matières non-miscibles.

Le polluant de l'eau est un polluant chimique de nature organique ou inorganique généré par les différentes activités anthropiques. Cela regroupe les solvants, les métaux, les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, les matières colorantes etc... [10,11].



Figure II.1. La pollution des eaux.

II.4.1. Sources de pollution de l'eau

Il existe des sources naturelles de contamination des eaux, tels que les apports sédimentaires, les suintements naturels de pétrole, l'érosion et la sédimentation. Cependant, la plupart des études sur la pollution de l'eau se rapportent aux changements d'origine anthropique qui affectent directement la qualité de l'eau ou ses usages. La pollution de production peut être considérée sous la rubrique des quatre grands secteurs d'activités humaines : l'industrie, l'énergie, le transport et l'agriculture [12].

II.4.2. Paramètres de mesure de la pollution :

L'évaluation de la pollution industrielle repose sur des analyses et des tests de plusieurs paramètres permettant de caractériser globalement le niveau de pollution des effluents. Les principaux paramètres sont :

1. Paramètres organoleptiques

A. Couleur : Indique la présence de matières organiques dissoutes, de MES, de fer ferrique précipité sous forme d'hydroxyde colloïdal, ou de complexes organiques.

B. Odeur : Toute odeur anormale signale une pollution due généralement à la décomposition de matières organiques.

2. Paramètres physiques

A. Température : Influence la solubilité des sels et surtout des gaz (notamment O_2), la valeur du pH, la vitesse des réactions chimiques et agit comme facteur physiologique sur la croissance des microorganismes dans l'eau.

B. Potentiel d'hydrogène (pH) : Caractérise de nombreux équilibres physico-chimiques et influence le développement des micro-organismes, dont la gamme optimale est comprise entre 5 et 9.

C. Matières en suspension (MES) : Représentent la pollution particulaire insoluble (exprimée en mg/L), correspondant aux particules solides transportées par les cours d'eau. Elles sont déterminées par filtration ou centrifugation suivie de séchage à $105^\circ C$. La centrifugation est utilisée lorsque la filtration présente un risque de colmatage.

3. Paramètres chimiques

A. Demande chimique en oxygène (DCO) : Mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement les matières oxydables présentes dans un effluent.

B. Demande biologique en oxygène (DBO) : Exprime la quantité d'oxygène requise pour les micro-organismes pour la dégradation et la stabilisation des matières organiques biodégradables.

II.5. Pollution de l'eau par les colorants

La pollution par les colorants survient lorsque des colorants synthétiques sont déversés dans l'environnement sans traitement adéquat. La pollution de l'eau par ces substances, principalement issue de l'industrie textile (avec des rejets estimés entre 40 000 et 50 000 tonnes par an), constitue un défi environnement majeur.

Dès leur introduction dans le milieu aquatique, ces colorants confèrent aux cours d'eau une coloration intense qui limite la pénétration de la lumière solaire, entravant ainsi le processus de photosynthèse. Cette perturbation ne se contente pas de déséquilibrer les écosystèmes aquatiques, mais menace également l'ensemble de la chaîne alimentaire. De plus, ces composés notamment les colorants azoïques connus pour leur faible biodégradabilité présentent des propriétés toxiques et cancérigènes, représentant un risque direct pour les organismes vivants.

II.6. Généralités sur les colorants

Les colorants constituent une large famille de composés chimiques capables de colorer durablement les tissus, les cuirs et les papiers. Il s'agit principalement de composés organiques aromatiques dont les électrons délocalisés permettent l'absorption de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques, donnant ainsi la couleur observée. Leurs propriétés colorantes dépendent étroitement de la structure moléculaire et de la composition chimique [13, 14].

L'utilisation des colorants remonte à la préhistoire avec l'emploi de pigments naturels pour la décoration des grottes, puis le développement des teintures textiles dans les civilisations anciennes. Jusqu'au XIX^e siècle, les colorants utilisés étaient essentiellement d'origine naturelle. Un tournant majeur est survenu en 1856 avec la découverte du premier colorant synthétique par William Perkin, marquant le début de l'essor industriel des colorants artificiels. Aujourd'hui, plus de 10 000 colorants synthétiques sont commercialisés à l'échelle mondiale.

Les colorants synthétiques sont largement utilisés en raison de leur faible coût, de leur forte brillance et de leur grande stabilité. Toutefois, environ 20 % de la production mondiale est perdue lors des procédés industriels et rejetée dans l'environnement sans traitement. De plus, plusieurs colorants synthétiques présentent une toxicité potentielle et des effets génotoxiques ou cancérogènes, ce qui a conduit à l'instauration de réglementations strictes limitant leur utilisation [15].



Figure II.2 : Exemples de colorants sous forme de poudre.

II.6.1. Définition des colorants

Un colorant est une substance apte à transmettre une coloration stable à un support par fixation ou incorporation dans celui-ci. Sa propriété essentielle repose sur sa capacité à interagir avec le rayonnement du spectre visible (380–750 nm). La couleur perçue correspond aux radiations non absorbées, tandis que l'absorption sélective dépend de la structure électronique de la molécule. La correspondance entre la longueur d'onde et la couleur observée est indiquée dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Relation entre la longueur d'onde absorbée et la couleur observée.

λ longueur d'onde absorbée	Couleur observé (transmise)
400 (violet)	Jaune-verdâtre
425 (bleu nuit)	Jaune
450 (bleu)	Orange
490 (bleu-vert)	Rouge
510 (vert)	Pourpre
530 (jaune-vert)	Violet
550 (jaune)	bleu nuit
590 (orange)	bleu
640 (rouge)	bleu-vert
730 (pourpre)	vert

D'un point de vue moléculaire, l'activité colorante est liée à la présence d'un système conjugué comprenant un chromophore responsable de l'absorption lumineuse ($C = C$, $C = O$, $N = N$, NO_2 , etc.) et des groupements auxochromes pouvant être acides ($COOH$, SO_3H , OH) ou basiques (NH_2 , NR_2). Ces derniers améliorent la fixation au substrat et modulent l'intensité de la coloration en influençant la distribution électronique.

Tableau II.2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [16].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
$N = N$: groupe azo	NH : groupe amine
$N = O$: groupe nitroso	$NHCH_3$: Methylamino
$C = O$: groupe cétonique ou carbonyle	$N(CH_3)_2$: Dimethylamino
$C = C$: groupe vinyle	OH : Hydroxyle
$C = S$: groupe thiocarbonyle	OR : Alkoxy
$>C = S$:groupe Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

Enfin, il convient de distinguer les matières colorantes en deux grands groupes selon leur solubilité :

- **Colorant** : une matière colorante soluble dans les solvants et les substrats ;
- **Pigment** : une matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

II.6.2. Types des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

1. Les colorants naturels

Les colorants naturels sont très répandus dans la nature. Ils sont principalement d'origine végétale (bois, racines, graines, fleurs, fruits), mais peuvent également provenir des lichens, des micro-organismes ou du règne animal, notamment des insectes comme le kermès et la cochenille, ou des mollusques comme la pourpre [17]. Ils peuvent être présents à l'état libre ou liés à des glucides ou à des protéines.

On distingue seulement une dizaine de colorants naturels réellement utilisés, extraits par des procédés simples tels que le chauffage ou le broyage [18].

Parmi les exemples les plus connus :

- ✚ Le bleu obtenu à partir de l'indigo ;
- ✚ Le rouge extrait de la racine de garance ou de la cochenille ;
- ✚ Le jaune obtenu à partir du safran ;
- ✚ Le vert obtenu à partir de la luzerne ou des épinards.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a fortement diminué en raison de leur coût élevé. Ils sont peu utilisés dans les industries textiles, du cuir et du papier, sauf pour des traitements spécifiques. En revanche, ils restent largement employés dans les secteurs alimentaire, cosmétique et pharmaceutique, soumis à des réglementations plus strictes.



Figure II.3 : Le safran.



Figure II.4 : L'indigo.



Figure II.5 : Les racines de garances.



Figure II.6 : Le kermès.



Figure II.7 : La cochenille.

2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent actuellement le marché. Leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation, et ils sont classés selon leur structure chimique ainsi que leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

Ils sont principalement synthétisés à partir de produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés tels que le toluène, le naphthalène, le xylène et l'anthracène. Leur synthèse relativement facile, leur production rapide et la grande variété de leurs couleurs expliquent leur utilisation croissante dans les industries de coloration et du textile, comparativement aux colorants naturels.

II.6.3. Domaine d'application des colorants

Les colorants sont utilisés dans de nombreux domaines et présentent de multiples applications industrielles et commerciales. Les principaux secteurs d'utilisation sont les suivants :

- Industrie textile ($\approx 60\%$) : teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres, teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Industrie papetière ($\approx 10\%$) : teinture du papier, du parchemin et impression des papiers peints ;
- Matières plastiques et élastomères ($\approx 10\%$) : teinture des caoutchoucs, feuilles et matières plastiques ;
- Cuirs et fourrures ($\approx 3\%$) ;
- Industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques, préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits ;
- Préparation des encres et encres d'imprimerie ;
- Industrie agroalimentaire : coloration des denrées alimentaires ;
- Industrie pharmaceutique et cosmétiques ;
- Autres applications : bois, photographie, carburants et huiles [19].

Le domaine textile supplante largement les autres activités faisant appel au procédé de coloration. Il participe pleinement à la pollution industrielle en raison de la grande quantité d'effluents colorés rejetés dans la nature. Les colorants issus des industries textiles et des officines de nettoyage des vêtements sont peu ou pas biodégradables et résistent aux traitements classiques d'épuration. Ils créent une nuisance visuelle dans les eaux contaminées et Certains d'entre eux, notamment les colorants azoïques, présentent un caractère mutagène et cancérogène avéré.

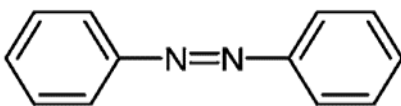
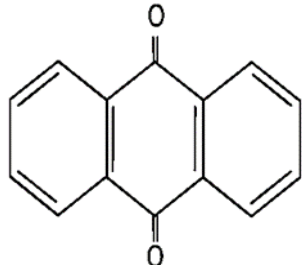
II.7. Classification des colorants

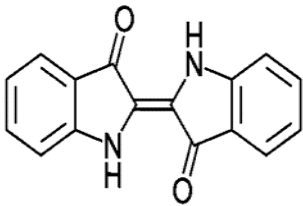
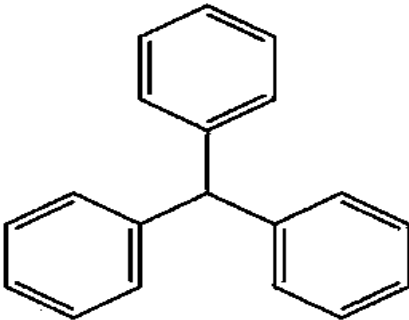
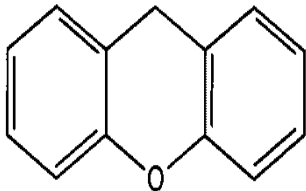
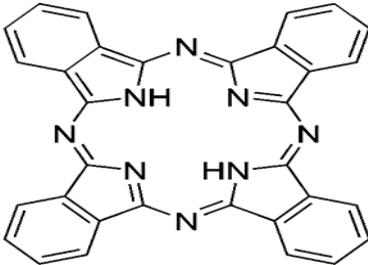
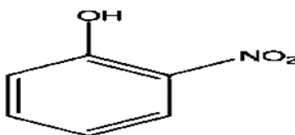
Les colorants sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur domaine d'application (tinctoriale) [20].

II.7.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose essentiellement sur la nature du groupement chromophore présent dans la molécule. Cette classification est résumée dans le tableau II.3 ci-dessous :

Tableau II.3 : Classification chimique des colorants.

Classe de colorant	Caractéristiques et application	Structure chimique
Azoïques	Considérés comme les plus couramment utilisés, ils représentent plus de 50% de la production mondiale. Caractérisés par le groupement azoïque ($-N = N-$) reliant deux noyaux benzéniques, ils se déclinent en mono, bis et polyazoïques selon le nombre de chromophores. Ils sont très appréciés pour leur stabilité face à la lumière, aux acides l'oxygène. Toutefois, environ 10-15% de ces composés organiques, parfois cancérigènes et résistants à la biodégradation, sont rejetés dans les effluents [21].	
Anthraquinoniques	Ils occupent la deuxième place en importance commerciale après les azoïques. Leur structure dérive de l'anthracène où le chromophore est un noyau qu'ionique portant des groupes hydroxyles ou amino. Ils sont réputés pour leur excellente stabilité à la lumière et sont principalement utilisés pour les fibres polyester et l'acétate de cellulose.	

Indigoïdes	Ils tirent leur nom de l'indigo dont ils dérivent. Leur couleur est une variante du bleu-violet, mais leurs homologues (soufrés, oxygénés) peuvent offrir des nuances allant de l'orange au turquoise. Outre le textile, ils servent d'additifs pharmaceutiques, en confiserie et pour des diagnostics médicaux [22].	
Triphénylméthanés	Dérivant d'un hydrocarbure à trois cycles phényle liés à un carbone central, ils constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Bien que moins dominants aujourd'hui, ils couvrent toute la gamme de nuances et sont utilisés pour le nylon, la laine, la soie, ainsi que comme agents antifongiques ou marqueurs biologiques [23].	
Xanthènes	Dérivés de la fluorescéine, ces composés sont dotés d'une intense fluorescence. Bien qu'ils soient utilisés dans l'alimentaire et le textile, leur usage est surtout reconnu comme traceurs d'écoulement pour les rivières souterraines ou marqueurs lors d'accidents maritimes.	
Phtalocyanines	Ils possèdent une structure complexe centrée sur un atome de cuivre. Ils sont obtenus par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [24].	
Nitrés et Nitrosés	C'est une classe ancienne et limitée en nombre, mais toujours utilisée pour son coût modéré. Leur structure simple est caractérisée par un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur [25].	

II.7.2. Classification selon les domaines d'application (tinctoriale)

La classification tinctoriale permet de classer les colorants en fonction de leur domaine d'application et de leurs propriétés spécifiques. Contrairement à la classification chimique, qui est davantage utilisée par les fabricants de colorants, ce type de classification est plus utile pour les teinturiers car il leur donne des informations pratiques sur la solubilité des colorants, leur affinité avec les fibres, et la nature de la fixation.

A. Colorants réactifs

Les colorants réactifs, une classe récente, sont utilisés principalement dans l'industrie de l'habillement. Ces colorants de synthèse possèdent un groupe chromogène auquel sont attachés des groupes réactifs électrophiles. Ces groupes réactifs forment des liaisons covalentes stables avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les amines des polyamides. Ils sont particulièrement utilisés pour des applications durables sur coton, la laine, et polyamides. Leur solidité aux lavages et à la lumière les rend idéaux pour des teintures permanentes. Ils sont appliqués en présence d'un agent alcalin comme la soude caustique ou le carbonate de sodium [26].

B. Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ce qui leur permet de teindre efficacement des fibres animales telles que la laine, la soie, et certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide). L'affinité entre le colorant et la fibre est générée par des liaisons ioniques entre le groupe acide sulfonique du colorant et les groupements aminés des fibres textiles [27].

C. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui les rend solubles dans l'eau. Ils forment des liaisons solides avec les fibres en raison de leurs interactions entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants étaient utilisés principalement pour la laine et la soie, mais leur utilisation a augmenté avec l'apparition des fibres acryliques, offrant ainsi des teintures vives et résistantes. Ils sont également utilisés pour des fibres telles que le nylon et le polyester [28].

D. Colorants métallifères

Les colorants métallifères contiennent des complexes métalliques, souvent avec des éléments comme le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer. Ces colorants sont utilisés principalement pour teindre des fibres comme les polyamides (ex. nylon) et d'autres fibres synthétiques. Ils sont connus pour leur grande stabilité et résistance à la lumière, ainsi que pour leur capacité à produire des couleurs durables sur des tissus difficiles à teindre [29].

E. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec des sels métalliques comme ceux du chrome, du cobalt, du cuivre, du nickel, ou du fer. Cette réaction forme des complexes colorés avec le textile, souvent utilisés pour teindre la laine, la soie, et parfois le cuir. Ces colorants sont particulièrement prisés pour leur capacité à produire des couleurs durables et stables sur des matériaux difficiles à teindre [30].

F. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau, mais sous l'effet d'un réducteur comme le dithionite de sodium, ils se transforment en leur leuco-dérivé, une forme incolore et soluble dans l'eau. Ces colorants présentent une affinité pour les fibres cellulosiques comme le coton et le lin, ainsi que pour la laine et la soie. Une fois l'oxydation terminée, le colorant initial se régénère dans la fibre. Ces colorants sont très résistants aux agents de dégradation et à la lumière [31].

G. Colorants directs

Les colorants directs sont hydrosolubles et utilisés dans des applications où un bon alignement moléculaire avec les fibres de cellulose est nécessaire. Ils sont principalement utilisés pour teindre le coton, le lin, le jute, et les fibres polyamides. Ces colorants ont des structures moléculaires longues et planes qui leur permettent de s'aligner avec les macromolécules plates de la cellulose. Ils sont utilisés pour des articles de qualité moyenne à faible coût.

H. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont utilisés sous forme de suspension fine dans l'eau et appliqués principalement sur des fibres synthétiques comme le polyester, ainsi que sur

Des fibres acryliques et polyamides. Ils sont essentiellement des colorants azoïques ou anthraquinoniques et sont connus pour leur bonne stabilité à la lumière, mais leur solubilité faible peut entraîner des limitations en termes de durabilité [32].

I. Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans les milieux aqueux et nécessitent l'ajout de liants pour assurer leur fixation sur les fibres textiles. Bien qu'ils n'aient aucune affinité pour les fibres, les pigments sont largement utilisés dans des applications comme la peinture et les matières plastiques. Ils sont principalement des colorants azoïques (jaune, orange, rouge) ou des dérivés de phthalocyanines (bleu, vert).

II.8. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants est une problématique complexe qui provient de la diversité de leurs structures chimiques et, parfois, d'une méconnaissance de ces propriétés par les utilisateurs [33, 34].

Actuellement, de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eaux et de boues colorées dans la nature, représentant un danger majeur pour l'équilibre écologique [35]. Ces rejets polluants peuvent se transmettre et se propager dans l'environnement par plusieurs vecteurs : l'action du vent (poussières en été), l'infiltration des colorants dans les nappes phréatiques, ou encore à travers la chaîne alimentaire (végétaux, animaux) [36].



Figure II.8 : Exemple de pollution d'une rivière avec des teintures d'usine textile.

La présence de ces effluents dans les rivières nuit considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissous dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique persistant dans le milieu aquatique. Ils engendrent ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore, comme l'affaiblissement du pouvoir d'autoépuration des cours d'eau et l'inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, ainsi que dans la faune par la destruction de catégories de poissons et de microorganismes.

De plus, l'interception du rayonnement solaire par la substance colorée au travers des couches d'eau affectées a une incidence négative sur la photosynthèse chlorophyllienne. Ces rejets rendent également plus difficile la production d'eau potable ; la couleur étant le premier paramètre contaminant que l'on observe, ce qui pousse certains pays à établir une réglementation environnementale accordant la priorité à la décoloration. Enfin, l'indicateur quantitatif le plus utilisé pour mesurer cette toxicité environnementale reste la dose létale 50 (DL₅₀), exprimée en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse, qui définit les différentes classes de toxicité de ces substances dans les milieux biologiques.

Tableau II.4 : Les principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin.

Dose orale probablement mortelle	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Très peu toxique
De 5 à 50 mg/kg	Légèrement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Modérément toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Très toxique
De 5000 à 15000 mg/kg	Extrêmement toxique
Plus de 15000 mg/kg	Super toxique

II.8.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites.

Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [37].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie ; ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [38]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer.

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [39].

II.8.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique, provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie [40].

Les rejets d'effluents des industries textiles et de teinturerie, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant

Dans ces eaux. Cette toxicité pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. En effet, ces rejets sont à l'origine de diverses pollutions telles que l'augmentation de la DBO₅ et de la DCO, diminuant la capacité de ré-aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [41]. Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant des perturbations importantes dans les mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [42].

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

II.8.3. Toxicité sur les poissons

Le poisson constitue un très bon modèle d'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il représente une source d'alimentation importante pour l'homme. L'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98 % ont des valeurs de concentration létale CL₅₀ supérieures à 1 mg/l, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2 % restants se 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 Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75 mg/l. En revanche, l'éosine, la fluoresceine 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.

II.8.4. Toxicité selon le type de colorants

A. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile a été reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [43].

Les travaux réalisés ont démontré que ces composés chimiques présentent des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal. L'azobenzène est reconnu comme composé génotoxique, au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille, considérés parmi les plus dangereux pour l'homme. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines, et leur toxicité est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique, notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA, la concentration limite admissible dans l'eau potable est fixée à 3,1 µg/L.

B. Toxicité des triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont reconnus comme génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [44,45]. Des études menées par Fernandes et al. [46], Rao [47] et Culp et al. ont montré que la verte de malachite est fortement cytotoxique pour les mammifères. Leur caractère cancérigène se manifeste principalement par voie bactérienne ou levure [48,49]. La verte de malachite, via son métabolite leuco-vert de malachite, augmente l'incidence des cancers chez les rats et les souris [50]. Le violet de cristal est dégradé en cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [51], composés pouvant être convertis en amines cancérigènes et mutagènes [52]. Ainsi, le traitement biologique peut rendre la solution plus toxique que le composé initial.

C. Toxicité des colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés comme très toxiques. Leur contact peut provoquer des irritations cutanées et oculaires, ainsi que des lésions permanentes de la cornée et de la conjonctive. Leur ingestion peut être fatale en raison de leur potentiel cancérigène et de leur toxicité neuronale aiguë [53]. Ils peuvent induire des tumeurs au site d'application [54]. L'indigo carmine, utilisé en injection intraveineuse pour le diagnostic urinaire, peut entraîner des hypertensions sévères, des effets cardiovasculaires et respiratoires [55,56], ainsi que des troubles gastro-intestinaux (nausées, vomissements, diarrhée) [57]. Des essais ont révélé une toxicité à long terme chez la souris et à court terme chez le porc [58].

D. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes présentent une toxicité envers un large spectre d'insectes [59]. Des études menées par Hawkins [60] et Hawkins et al. ont montré que l'érythrosine B (tetraiodofluorescéine) est

Phototoxique pour le troisième stade larvaire (L3) des nématodes gastro-intestinaux bovins. Plus récemment, ces colorants ont été utilisés pour renforcer l'activité antivirale de certains composés [61]. Leur mécanisme toxique repose sur une réaction de photo-oxydation dépendante de la lumière, anciennement appelée action photodynamique [62,63].

II.9. Impacts environnementaux des colorants

1. Couleur

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg/L}$; 1 mg. L^{-1}). Ils contribuent ainsi aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eaux usées contenant des colorants résiduels. Ont montré qu'une coloration peut être perçue par l'œil humain à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g. L}^{-1}$ [64]. Au-delà de l'aspect inesthétique, les agents colorants interfèrent avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et perturbant l'équilibre du milieu aquatique.

2. Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, certains colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Introduits en quantité excessive, ces ions minéraux peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques favorise une prolifération anarchique, conduisant à un appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

3. Impact sur la flore et la faune

Le rejet des eaux usées chargées en colorants, notamment sans traitement spécifique des constituants toxiques, constitue une source importante de pollution. Contrairement aux colorants naturels, moins polluants, les colorants de synthèse génèrent des sous-produits nocifs dont le déversement direct dans l'environnement présente un grand danger pour la flore et la faune [65].

Ces substances peuvent persister longtemps dans le milieu naturel et provoquer des perturbations des mécanismes naturels, telles que la diminution du pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, l'inhibition de la croissance des végétaux aquatiques ainsi que la destruction de certaines catégories de poissons et de microorganismes.

Elles représentent également un danger potentiel de bioaccumulation pouvant affecter l'homme par transfert à travers la chaîne alimentaire.

4. Turbidité et odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau entraîne l'apparition de mauvais goûts, d'odeurs pestilentielles, une prolifération bactérienne, une turbidité élevée et des colorations anormales, altérant ainsi la qualité des eaux et leurs différents usages.

II.9.1. Les dangers à long terme

A. La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

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

B. La bioaccumulation : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc...) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).

Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou cofacteurs).

Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées.

Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

C. Cancer : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [66]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après

Dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [67] et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

D. Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et du cancer de la peau chez l'homme.

En synthèse des éléments développés précédemment, le schéma ci-dessous (Figure II.9) récapitule la classification de ces impacts environnementaux selon leur nature immédiate ou leur persistance à long terme.

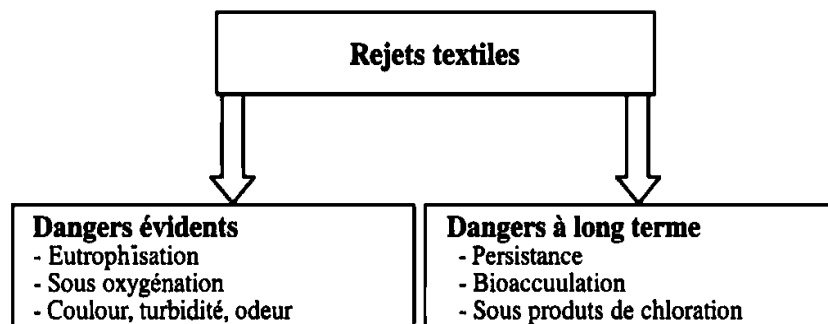


Figure II.9 : Classification des dangers liés aux rejets textiles.

II.10. Les méthodes de traitement de la pollution par les colorants

Les colorants constituent des polluants organiques complexes caractérisés par la diversité de leur structure chimique et la variabilité de leurs propriétés physico-chimiques, ce qui rend leur élimination un défi technique et environnemental majeur. En raison de leur résistance fréquente à la dégradation, leur traitement nécessite la mise en œuvre d'une chaîne d'opérations intégrées, réalisées en étapes successives afin d'assurer l'élimination des différents polluants associés.

Il n'est pas possible de se baser sur une seule technique, compte tenu de la diversité des types de colorants, de leur solubilité et de leur stabilité. Ainsi, plusieurs procédés ont été développés, comprenant des méthodes physiques, chimiques et biologiques. Le choix d'une méthode ou la combinaison de plusieurs procédés dépend de la nature des polluants et des caractéristiques du milieu à traiter.

II.10.1. Méthodes physiques

La pollution par les colorants, notamment issue des industries textiles, représente un problème environnemental important en raison de la complexité des rejets et de la difficulté de dégradation de nombreux colorants. Leur traitement nécessite donc une chaîne de procédés intégrés. Les méthodes physiques constituent une étape essentielle, car elles reposent principalement sur des mécanismes de séparation solide–liquide.

1. Précipitation (coagulation – floculation – décantation)

La coagulation–floculation regroupe un ensemble de processus physico-chimiques permettant de transformer les particules colloïdales ou les matières en suspension fines en agrégats plus volumineux appelés « floccs », à l'aide de coagulants et de floculant chimiques [68].

- ❖ La coagulation vise à déstabiliser les particules colloïdales en réduisant les forces de répulsion électrostatique liées aux charges superficielles ;
- ❖ La floculation permet ensuite l'agglomération de ces particules en microflocs puis en floccs plus volumineux et décantables ;
- ❖ Les floccs formés sont éliminés par décantation, puis éventuellement par filtration.

Parmi les principaux coagulants utilisés figurent : le sulfate d'aluminium (alun), l'aluminate de sodium, le chlorure ferrique, le sulfate ferreux et le sulfate ferrique. Des polymères organiques de synthèse peuvent également être employés comme floculants.

Les coagulants inorganiques tels que l'alun montrent une bonne efficacité pour la décoloration des effluents contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont inefficaces vis-à-vis des colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [69].

L'un des principaux inconvénients de cette méthode est la production de grandes quantités de boues, nécessitant des investissements supplémentaires pour leur traitement ou leur valorisation [70].

2. Adsorption

L'adsorption est un procédé physique consistant en la fixation d'une substance dissoute (adsorbat) à la surface d'un solide appelé adsorbant [71,72]. Ce mécanisme permet le transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé pour la réduction de la couleur [73]. Il présente une efficacité notable pour certaines catégories de colorants, notamment les colorants cationiques, dispersés, de cuve et certains colorants réactifs.

Cependant, l'adsorption est un procédé non destructif, ce qui implique des opérations ultérieures de régénération de l'adsorbant et de gestion des déchets solides générés, pouvant entraîner des coûts supplémentaires.

3. Filtration membranaire

La filtration membranaire repose sur le passage du milieu à traiter à travers une membrane semi-perméable qui laisse passer le solvant tout en retenant les particules de taille supérieure au diamètre des pores.

Selon la taille des pores, on distingue :

- la microfiltration ;
- l'ultrafiltration ;
- la nanofiltration ;
- l'osmose inverse.

La microfiltration permet d'éliminer les matières colloïdales et les colorants dispersés. L'ultrafiltration est principalement utilisée pour la réduction de la DCO et des matières en suspension [74]. La nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus efficaces pour la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [75,76], l'osmose inverse étant la technique la plus répandue [77].

Malgré leur efficacité, ces procédés nécessitent des investissements élevés et génèrent un concentrât qui doit faire l'objet d'un traitement complémentaire.

II.10.2. Méthodes chimiques

Le traitement chimique est une méthode largement utilisée pour l'élimination des polluants, notamment les colorants. Il repose sur l'emploi de réactifs chimiques permettant de transformer ou de dégrader les contaminants, en particulier ceux les résistants aux procédés biologiques.

Dans la littérature, ces techniques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité.

Parmi les techniques de traitement chimique, on peut citer :

- Réduction : ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ;
- Méthode complexométrique ;
- Résine échangeuse d'ions.

1. Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants forts et différents comme l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), avec ou sans la présence d'un catalyseur. Ces procédés de traitement sont couramment utilisés pour purifier des effluents contenant des contaminants organiques, notamment des colorants, en raison de leur relative facilité de mise en œuvre.

2. Procédés d'Oxydation Avancés (POA)

Les procédés d'oxydation avancés impliquent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorant en CO_2 et H_2O par rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène [78,79].

II.10.3. Méthodes biologique

L'élimination des polluants organiques, tels que les colorants, par les microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels (air, eau, sol). Ces procédés d'épuration sont basés sur la biotransformation microbienne et sont utilisés depuis plus de 150 ans. On distingue généralement deux modes de traitement selon la présence ou l'absence d'oxygène [80, 81, 82]

1. Traitement aérobie

Ce procédé s'effectue en présence d'air ou d'oxygène dissous. L'oxygénation peut être assurée par l'action chlorophyllienne de végétaux ou par aération mécanique dans des réacteurs dits à boues activées ou à lits bactériens. Dans ce système, les bactéries aérobies décomposent les polluants organiques qui, dans un cas idéal, sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone (CO_2) et en eau (H_2O). La boue formée est

Ensuite séparée par sédimentation dans un décanteur, où une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Bien que cette technique soit efficace pour réduire la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biochimique en Oxygène (DBO) et les produits organiques volatils, elle s'est avérée limitée pour les rejets textiles. En effet, de nombreuses classes de colorants, tels que les azoïques, les colorants acides (en raison des groupes sulfonés) et les colorants réactifs, sont récalcitrants et persistent malgré ce traitement. La décoloration observée dans ces cas est souvent attribuée à l'adsorption des polluants sur la boue activée plutôt qu'à une réelle dégradation biologique. Seuls les colorants de structure chimique simple, de faible poids moléculaire et faiblement substitués présentent des taux de décoloration importants.

2. Traitement anaérobie

À l'inverse du mode aérobie, la digestion anaérobie s'effectue en l'absence totale d'oxygène. Ce procédé est particulièrement efficace pour les effluents fortement chargés en matière organique (DCO élevée) et est souvent utilisé comme prétraitement avant un stade aérobie, notamment en climat tropical. Les microorganismes dégradent la matière organique en formant du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau (H_2O), de l'azote, du soufre, et surtout des quantités importantes de méthane (CH_4), lequel peut être valorisé comme source d'énergie pour le chauffage ou l'éclairage [83].

En ce qui concerne les colorants azoïques, les conditions de réduction anaérobie favorisent le clivage de la liaison azoïque, entraînant la destruction du groupe chromophore et donc la décoloration. Cependant, cette disparition de la couleur n'est pas synonyme de minéralisation complète. Elle conduit souvent à la formation de composés intermédiaires plus toxiques et persistants, notamment des amines aromatiques [84].

3. Limites des procédés biologiques

Malgré leur large utilisation, les méthodes biologiques conventionnelles rencontrent des obstacles majeurs face aux colorants synthétiques :

- Faible rendement : Certains chercheurs estiment la réduction de la coloration par ces procédés à seulement 10-20 %;

- Stabilité des molécules : La structure poly-aromatique complexe et la nature réfractaire des colorants les rendent très stables et souvent non biodégradables [85] ;
- Toxicité : Les fortes concentrations de polluants ou leur toxicité intrinsèque peuvent entraîner la mort des microorganismes, rendant le traitement inefficace ;
- Sous-produits : Ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques qu'il faut retraiter [86].

Cette constatation laisse présager la nécessité d'associer les méthodes biologiques à d'autres techniques (comme les procédés d'oxydation avancée) pour abaisser le degré de réfractarité de la charge polluante.

Le choix d'un procédé de décoloration dépend de plusieurs critères techniques et économiques. Afin d'évaluer l'efficacité de chaque méthode, le tableau II.5 suivant présente une étude comparative des principales technologies de traitement, en mettant l'accent sur leurs avantages respectifs ainsi que leurs contraintes opérationnelles.

Tableau II.5 : Comparaison synoptique des différents procédés de décoloration selon leurs avantages et inconvénients.

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolyte.	-Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimique -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement nécessaires
Adsorption	Carbone, Activé, Silice.	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et cout de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
Oxydation chimique	Ozone Réactifs de Fenton Chloration	-Traitement de gros volumes -Diminution nette de la chloration -Décoloration rapide et efficace -Opération simple -Oxydant puissant	-Investissement et cout de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Cout élevé -Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous-produits

Réduction chimique	Chlorure d'étains, Hydrosulfate	-Décoloration efficace des azoïque	-Formation d'amines aromatiques -Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie	-Approprié pour les colorants insolubles	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques importants
	Anaérobie	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

II.11. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude bibliographique a été consacrée aux colorants, à leurs caractéristiques ainsi qu'aux problématiques environnementales et sanitaires liées à leur utilisation. Il ressort que la pollution par les colorants constitue aujourd'hui un enjeu environnemental majeur, en raison de l'expansion des activités industrielles et de l'usage intensif de ces composés dans plusieurs secteurs, notamment le textile.

La structure chimique souvent complexe des colorants leur confère une grande stabilité et une résistance importante aux processus naturels de dégradation. Cette persistance favorise leur accumulation dans les différents milieux environnementaux, tels que l'eau, le sol et parfois même l'air via les rejets industriels. De plus, certains colorants ou leurs produits de transformation peuvent présenter une toxicité significative, ce qui accentue les risques pour les écosystèmes et la santé humaine.

Ainsi, les stratégies de traitement ne doivent pas se limiter à la simple élimination de la coloration visible, mais viser la dégradation effective des molécules organiques afin de réduire leur dangerosité et d'éviter la formation de sous-produits potentiellement plus nocifs.

Les différentes méthodes de traitement étudiées, qu'elles soient physiques, chimiques ou biologiques, offrent des performances variables selon la nature du colorant, sa concentration et les conditions opératoires. Malgré les avancées technologiques, des contraintes techniques et économiques subsistent, soulignant la nécessité d'optimiser les procédés existants et de développer des solutions plus efficaces et durables.

En définitive, la lutte contre la pollution par les colorants repose sur une approche globale intégrant la prévention à la source, l'amélioration des procédés industriels et l'application de techniques de traitement adaptées, dans une perspective de protection durable de l'environnement et de la santé publique.

Références bibliographiques

- [1]. DRIDI D, BARILLIER D, CHEKIR-GHEDIRA L. & MOSRATI R ; "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement." Revue des sciences de l'eau, 24(3), 209-238, (2011). <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- [2]. ROBINSON T, MCMULLAN G, MARCHANT R. & NIGAM P ; "Remediation of dyes in textile effluent : A critical review." Bioresource Technology, 77(3), 247-255, (2001).
- [3]. PERRAUD B ; "Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets." 2ème Edition, De Boeck, (2009).
- [4]. EMILION K ; "Traitement des pollutions industrielles : Eau, Air, Déchets, Sols, boues." Ed. Du monde, (2004).
- [5]. CHERFAOUI N. & DJEBRI R ; "Étude de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur un charbon actif." Mémoire de Master, Université de Bouira, (2017).
- [6]. TREVORS J. T. & SAIER Jr M. H; "Regulation of Pollution." Water, Air, & Sol Pollution, (2007).
- [7]. YAHIAATENE S. & TAHIRIM T ; "Réflexion sur la caractérisation physico-chimique des effluents liquides." Mémoire de Licence, Université d'Oran, (2010).
- [8]. AISSAOUI A ; "Évaluation du niveau de contamination des eaux de barrage hammam Grouz (Mila)." Mémoire de Magister, Tizi-Ouzou, (2012).
- [9]. SANCEY B ; "Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels." Thèse de Doctorat, Besançon, (2011).
- [10]. BENKADDOUR B ; "Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chéliff." Thèse de Doctorat, Univ. Mostaganem, (2018).
- [11]. OUBAGHA N ; "Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et adjuvants." Thèse de Doctorat, Tizi-Ouzou, (2011).
- [12]. HACHEMI F. & MORTAD W ; "Élimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot." Mémoire de Master, Univ. Tlemcen, (2019).

- [13]. FADHLOUNE A. & CHEURFA H. M ; "ELIMINATION DE LA RHODAMINE B PAR PHOTOCATALYSE." Mémoire de Master, Univ. Constantine 3, (2020).
- [14]. BENAÏSSA A ; "Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par des déchets naturels." Mémoire de Master, Univ. Tlemcen, (2012).
- [15]. ZAKI J. & NEGHBIL A ; "Méthodes de traitement des eaux polluées par les colorants." Mémoire de Master, Univ. M'sila, (2020).
- [16]. MAALEM R ; "DÉCOLORATION DES EAUX PAR ÉLECTROCOAGULATION." Mémoire de Master, Univ. Tébessa, (2017).
- [17]. SEHAILIA K. & TALBI F ; "Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier." Mémoire de Master, Univ. Ouargla, (2019).
- [18]. CHEBLI D ; "Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques." Thèse de Doctorat, Univ. Sétif, (2012).
- [19]. PERRIN R. & SCHARFF J.P ; "Chimie industrielle." Tome 2, Edition Masson, Paris, (1995).
- [20]. KUSHWAHA A.K, GUPTA N. & CHATTOPADHYAYA M.C ; "Removal of cationic dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*." J. Saudi Chem. Soc., (2011).
- [21]. DEPA (Danish Environmental Protection Agency); "Survey of azo-colorants in Denmark: Toxicity and fate." (2000).
- [22]. MONCADA S, PALMER R.M. & HIGGS E.A; "Pharmacology Review." 43, p. 109–142, (1991).
- [23]. HOURI R, KEBAILI M. & MOGDAD S ; "Élaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux." Mémoire de Master, Univ. Ouargla, (2020).
- [24]. GUIVARCH E ; "Traitement des polluants organiques par procédé électrochimique d'oxydation avancée." Thèse de Doctorat, Univ. Marne-la-Vallée, (2004).
- [25]. BARKA N ; "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel." Thèse de Doctorat, Univ. Ibn Zohr, Agadir, (2008).

- [26]. ROSENBERG N. & ROUSSELIN X ; "Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs." Doc. Pour le médecin de travail, 34, (1988).
- [27]. HEDYATULLAH M ; "Les colorants synthétiques." 1ère Édition, (1976).
- [28]. MADANI M ; "Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants." Mémoire de Master, Univ. Biskra, (2014).
- [29]. BESSAHA H ; "Synthèses et applications d'argiles anioniques à la dépollution des eaux." Thèse de Doctorat, Univ. Mostaganem, (2017).
- [30]. BENTAHAR Y ; "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption." Thèse de Doctorat, Univ. Tétouan, (2016).
- [31]. WALACE T.R; "Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and Industrial Textile Wastewater." Thèse de Master, Virginie, (2001).
- [32]. VENKATARAMAN K; "The analytical chemistry of synthetic dyes." National Chem. Lab, Poona, India, (1901).
- [33]. ANLIKER A; "Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry." Ecotoxicol. Environ. Safety, 3, (1979).
- [34]. CHUNG K.T, FULK G.E. & ANDREW A.W; "Mutagenicity testing of some commonly used dyes." Appl. Environ. Microbiol., 42, (1981).
- [35]. AMMARI S. & MESSIOUGH A ; "L'adsorption de différents colorants sur nanoparticules d'oxyde de fer." Mémoire de Master, Univ. El Oued, (2018).
- [36]. GHARBI H.K. & GUENTRAH K ; "Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile." Mémoire de Master, Univ. Mostaganem, (2021).
- [37]. ABOUZAID A ; "Étude de différents traitements des effluents de l'industrie textile." Thèse de Doctorat, Maroc, (2001).
- [38]. NORSETH T ; "The carcinogenicity of chromium." Environ. Health Perspect, 15, (1981).
- [39]. DESOILLE H, SCHERRER J. & TRUHAUT R. ; "Précis de médecine du travail." 5ème Édition, Masson, (1987).

- [40]. BELKHIR S, AFIF M. & AZIZI S ; "Étude bibliographique sur la dégradation photocatalytique d'un colorant." (2020).
- [41]. POOTS V.J.P, MCKAY G. & HEAL J.J; "Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II." J. Water Wood Res, (1978).
- [42]. BEN MESSAOUD N.H ; "Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque par coagulation-floculation." Thèse de Doctorat, Univ. Biskra, (2019).
- [43]. IARC; "Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human." Lyon, (1982).
- [44]. COMBES R.D. & HAVELAND-SMITH R.B; "Mutation Research / Reviews in genetic toxicology." (1982).
- [45]. CHO B.P, YANG T. & BLANKENSHIP L.R; "Chemical Research in Toxicology." 16, (2003).
- [46]. FERNANDES C, LALITHA V.S. & RAO K.V.K; "Carcinogenesis." 12, (1991).
- [47]. RAO K.V.K; "Toxicology Letters." 81, (1995).
- [48]. KWASNIEWSKA K; "Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology." 34, (1985).
- [49]. BUMPUS J.A. & BROCK B.J; "Applied and Environmental Microbiology." 54, (1988).
- [50]. CULP S.J, BELAND F.A. & HEFLICH R.H; "Mutation Research." (506/507), (2002).
- [51]. AZMI W, SANI R.K. & BANERJEE U.C; "Enzyme and Microbial Technology." 22, (1998).
- [52]. AU W, PARHAK S, COLLIE C.J. & HSU T.C ; "Mutation Research." 58, (1978).
- [53]. JENKINS C.L; "Archives of Environmental Health." 40(5), (1978).
- [54]. YOSHIDA O, HARADA T, MIYAGAWA M. & KATO T; "Igaku No Ayumi." 79, (1971).
- [55]. JEFFORDS D.L, LANCE P.H. & DEWOLF W.C; "Urology." 9(2), (1977).
- [56]. KENNEDY W.F, WIRJOATMADJA K, AKAMATSU T.J. & BONICA J.J; "Journal of Urology." 100, (1968).
- [57]. NG T.Y, DATTA T.D. & KIRIMLI B.I; "Journal of Urology." 116, (1976).

- [58]. HOOSON J, GAUNT I.F, KISS I.S. & GRASSO P; "Food and Cosmetics Toxicology." 13(2), (1975).
- [59]. GAUNT I.F, GRASSO P, KISS I.S. & GANGOLLI S.D; "Food and Cosmetics Toxicology." 7, (1969).
- [60]. BURG J.G, WEBB J.D, KNAPP F.W. & CANTOR A.H; "Journal of Economic Entomology." 82, (1989).
- [61]. JAMISON J.M, KRABILL K. & HATWALKAR A; "Cell Biology International Reports." 14, (1990).
- [62]. SPIKES J.D. & STRAIGHT R; "Annual Review of Physical Chemistry." 18, (1967).
- [63]. YOHO T.P., WEAVER J.E. & BUTLER L; "Environmental Entomology." 2, (1973).
- [64]. BOUANIMBA N ; "Etude de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants." Thèse de Doctorat, Univ. Constantine 1, (2014).
- [65]. FGHIRE R, ELBOUHALIL H, ESSHAIME M. & KHOUHADOU A ; "Caractérisation d'un colorant naturel." Univ. Cadi Ayyad, (2005).
- [66]. GANESH R; "Fate of azo dye in sludges." Thèse, Virginia Polytechnic Institute, (1992).
- [67]. BROWN M.A. & DEVITO S.C; "Critical Reviews in Environmental Science and Technology." (1993).
- [68]. MALLEVIALLE J, ODENDAAL P.E. & WIESNER M.R; "Water treatment membrane processes." AWWA, (1996).
- [69]. HAO O.J, KIM H. & CHIANG P.C; "Decolorization of wastewater." Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., (2000).
- [70]. NAIDJA L. & MALOUKI A.M ; "Elimination du colorant orange II par voie photochimique et adsorption." Univ. Constantine, (2010/2017).
- [71]. DJENOUHAT M ; "Préparation assistée par ultrasons des émulsions eau dans l'huile." Thèse, Annaba, (2007).

- [72]. SHIRSATH S.R, PATIL A.P. & GOGATE P.R; "Removal of Brilliant Green from wastewater using hydrogel loaded with kaolin clay." Ultrasonics Sonochemistry, (2013).
- [73]. HAMMAMI S; "Etude de dégradation des colorants par les procédés d'oxydation avancée." Thèse, Univ. Paris-Est et Tunis, (2010).
- [74]. ANSELME C. & JACOBS E.P; "Water treatment membrane processes (McGraw Hill)." (1996).
- [75]. CALABRO V, PANTANO G. & DRIOLI E; "Integrated membrane processes in the treatment of textile effluents." Desalination, (1990).
- [76]. TAYLOR J.S. & JACOBS E.P; "Water treatment membrane processes (238 p)." (1996).
- [77]. VAN DER BRUGGEN B, LEJON L. & VANDECASTEELE C; "Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes." Environmental Science & Technology, 37(17), p. 3733-3738, (2003).
- [78]. GHAEDI M., HOSSAINIAN H, MONTAZEROZOHORI M. & SHOKROLLAHI A; "A novel acorn-based adsorbent for the removal of brilliant green." Desalination, 281, p. 226-233, (2011).
- [79]. MEZA S ; "Elaboration d'un composite amidon-argile en vue de son application dans le traitement des effluents liquides." Thèse de Doctorat, (2022).
- [80]. ZOLLINGER H; "Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments." 3ème Edition, John Wiley & Sons, (2003).
- [81]. HARRELEKAS F ; "Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie textile." Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).
- [82]. KANBOUCHI I. (et al.) ; "Anaerobic-aerobic treatment of textile wastewater in a sequencing batch reactor." Scientific Study & Research, 14(4), p. 207, (2013).
- [83]. GUPTA V.K, ALI I, SALEH T.A, NAYAK A. & AGARWAL S; "Chemical treatment technologies for waste-water recycling." RSC Advances, 2, p. 6380–6388, (2012).
- [84]. CARLIELL C.M, BARCLAY S.J. & NAIDOO N ; "Water SA." 21(1), p. 61-69, (1995).

[85]. ALIOUCHE S; "Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux." Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2007).

[86]. ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A. & MAROTTA R ; "Advanced oxidation processes (AOPs) for water purification and recovery." Catalysis Today, 53, p. 51-59, (1999).

Partie expérimentale

A decorative scroll graphic with a brown border and a light beige background. The scroll is unrolled in the center, revealing the chapter title. The left and right ends of the scroll are rolled up, showing a greyish-brown interior. The text is centered within the unrolled portion.

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents matériaux, réactifs et équipements utilisés au cours de cette étude expérimentale portant sur l'adsorption du colorant vert de malachite en solution aqueuse. Ce travail vise à évaluer l'efficacité d'un adsorbant naturel préparé à partir d'*Araucaria heterophylla* dans l'élimination de ce polluant organique.

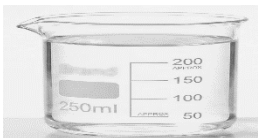
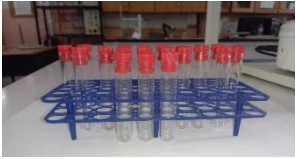
Les méthodes expérimentales et analytiques adoptées sont également décrites, ainsi que les différentes étapes de préparation de l'adsorbant et des solutions utilisées. L'étude porte principalement sur l'influence de certains paramètres opératoires sur le processus d'adsorption, notamment le temps d'équilibre, le pH, la masse de l'adsorbant et la température.

Ce chapitre comprend également l'étude du pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) de l'adsorbant, ainsi que la présentation des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption appliqués pour analyser, modéliser et optimiser les résultats obtenus.

III.2. Matériels et appareillages

III.2.1. Matériels utilisés

Tableau III.1 : Liste du matériel de laboratoire utilisé.

			
Bécher	Fioles jaugées	Cristallisoir	Verre de montre
			
Barreau magnétique	Thermomètre	Tubes à essais + Support	Papier d'aluminium
			
Pipette et pro pipette	Spatule	Pissette d'eau distillée	Flacon en verre ambré

III.2.2. Appareillages

Les équipements et dispositifs utilisés pour la réalisation des essais d'adsorption sont regroupés ci-dessous :

- Électrode pH mètre ;
- Étuve ;
- Balance électronique ;
- Agitateur magnétique ;
- mixer électrique ;
- Tamis.

➤ Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrométrie d'absorption UV-Visible est une méthode analytique quantitative basée sur la capacité des molécules (chromophores) à absorber des radiations lumineuses spécifiques dans les domaines ultraviolet (185 - 380 nm) et visible (380 - 800 nm) [1], permettant ainsi d'identifier les substances chimiques et de déterminer leur concentration en solution par l'interaction des électrons du soluté avec la lumière [2]. En pratique, le principe de fonctionnement du spectrophotomètre repose sur la mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique ; le rayonnement issu d'une source polychromatique traverse un monochromateur et une fente de sélection pour obtenir une longueur d'onde unique. Lorsqu'un tel faisceau, ayant une intensité incidente I_0 , traverse l'échantillon placé dans une cuve, une partie de son énergie est absorbée par le soluté de sorte que l'intensité émergente I transmise vers le détecteur est plus faible.

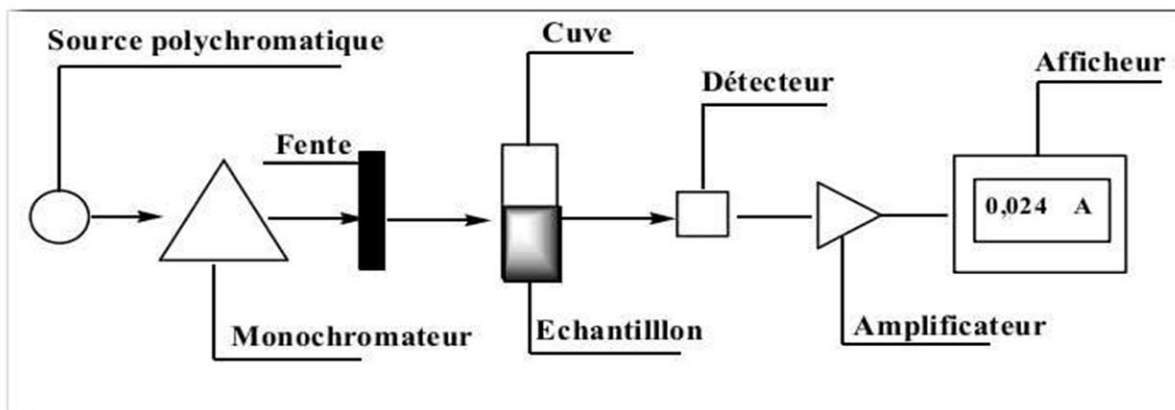


Figure III.1 : Schéma de principe du spectrophotomètre.

Ce phénomène physique est régi par la loi de Beer-Lambert, illustrée par la Figure III.2.

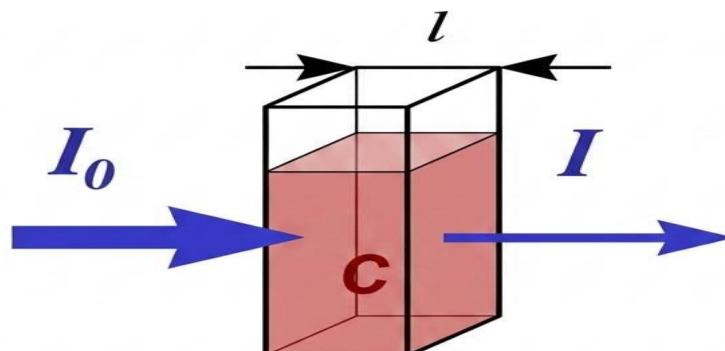


Figure III.2 : Principe de Beer Lambert.

Selon la relation : $A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot L \cdot C$ (III.1)

Avec :

A : Absorbance ou densité optique (sans unité).

ϵ : Le coefficient d'extinction molaire.

L : l'épaisseur de la cuve ou trajet optique ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

C : la Concentration de l'espèce chimique à doser en solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ou ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Cette absorbance varie avec la longueur d'onde pour atteindre un maximum à la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), déterminée expérimentalement dans ce travail pour le colorant vert de malachite (VM) à $\lambda_{\text{max}} = 617\text{nm}$ à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-1800.



Figure III.3 : Spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU (UV-1800) et sa chambre d'analyse.

Afin d'évaluer l'efficacité du procédé d'adsorption pour l'élimination de ce colorant, le rendement d'élimination en pourcentage (R%) est calculé à partir des concentrations initiale et finale selon l'équation suivante :

$$R\% = \frac{ci-ce}{ci} \times 100 \quad (III.2)$$

Où R% représente le rendement d'élimination, tandis que C_i et C_e désignent respectivement les concentrations initiale et finale (résiduelle) du vert de malachite dans la solution (mg.L^{-1}).

III.3. Produits chimiques utilisés

Les différents produits chimiques utilisés durant nos travaux expérimentaux sont répertoriés comme suit :

- Sels : Chlorure de sodium (NaCl) ;
- Solvants :
 - Eau distillée (H_2O) ;
 - Acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

III.3.1. Les produits utilisés pour l'ajustement du pH

- Acide chlorhydrique (HCl , 0,1 N) : utilisé pour l'ajustement du pH dans les milieux acides ;
- Hydroxyde de sodium (NaOH , 0,1N) : utilisé pour l'ajustement du pH dans les milieux basiques.

III.3.2. Vert de Malachite (L'adsorbats)

III.3.2.1. Généralités sur le vert de malachite

Le vert de malachite (connu également sous les noms de vert d'aniline, vert de diamant B, vert basique 4 ou vert de Chine) est un colorant basique toxique appartenant à la classe du triarylméthane. Bien que son nom provienne du carbonate minéral (la malachite) en raison de sa teinte, ce composé chimique est totalement exempt de cuivre. Il se présente sous la forme d'un solide cristallin vert foncé aux reflets métalliques, hautement soluble dans l'eau où il forme une solution bleu-vert. Ce colorant est commercialisé sous différentes formes chimiques (telles que le carbinol neutre ou la forme leuco réduite [3]), mais c'est le sel d'oxalate (dont la couleur est liée au cation coloré [4]) qui est principalement utilisé

Comme matière active dans les travaux de laboratoire. Ce produit est intensivement exploité dans les industries textiles et papetière pour la teinture du nylon, de la laine, de la soie et du coton.

Enfin, il est utilisé en chimie comme indicateur coloré, présentant deux zones de virage distinctes : l'une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique.



Figure III.4 : Flacon commercial du colorant vert de malachite.

III.3.2.2. Propriétés du vert de malachite

Tableau III.2 : Propriétés du vert de malachite.

Nom	Triphénylméthane diamine
Formule chimique	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Structure chimique	

Masse moléculaire	927,00g/mol
Apparence	Cristaux vert forcé
Goût	La solution aqueuse du Vert Malachite a un goût légèrement amer
pH	Le vert de malachite possède deux zones de virages, un en milieu très acide et un en milieu très basique ($pK_{a1}=1,3$; $pK_{a2}=12,5$)
Solubilité	Soluble
$\lambda_{\max}$	617nm

III.3.2.3. Utilisation de vert de malachite

Sur le plan industriel, le vert de malachite trouve une application notable dans le domaine des distilleries ainsi que dans la formulation des encres d'imprimerie et des peintures.

En parallèle de ses usages comme réactif chimique ou pigment, ce composé est massivement exploité en aquaculture et dans le secteur de la pêche depuis les années 1930. En effet, il s'est imposé comme l'un des agents antifongiques les plus performants, devançant de nombreux autres produits testés, aussi bien en traitement curatif (post-infectieux) qu'en mode préventif (prophylaxie). Ainsi, il permet de lutter efficacement contre diverses pathologies d'origine bactérienne, fongique et parasitaire affectant les poissons et leurs œufs.

De manière plus ciblée, ce colorant est préconisé pour :

- ❖ Combattre les infestations protozoaires : A l'image d'Ichthyophthirius chez Ictalurus punctatus, de trichodina touchant les anguilles, ou encore de Trichodinella epizootica colonisant les structures branchiales de la carpe herbivore ;
- ❖ Traiter des affections piscicoles spécifiques : Son efficacité est avérée contre les parasitoses à helminthes (telles que Dactylo gyrus va stator), la cichlidogyrase, le syndrome de la maladie rénale proliférative (PKD), ainsi que la nécrose cutanée ulcéreuse observée chez le saumon.

Par ailleurs, d'autres propriétés lui confèrent des rôles variés :

- ✚ En médecine et pharmacie : Il agit comme désinfectant ou antiseptique local, réservé exclusivement au traitement externe des ulcérations et des plaies ;
- ✚ En chimie : Il est utilisé en tant qu'indicateur coloré de pH ;

✚ Dans le secteur agroalimentaire : Il sert parfois d'additif ou d'agent de coloration.

Enfin, il est à noter que les taches ou colorations résiduelles provoquées par ce produit sur la dentition peuvent être éliminées efficacement par un simple rinçage à l'aide d'une solution éthanolique.

III.4. Préparation de Biomatériaux (L'adsorbant)

III.4.1. Description botanique de l'espèce *Araucaria heterophylla*

L'*Araucaria heterophylla* (Salisb.) Franco, communément appelé « pin de Norfolk », est un conifère sempervirent appartenant à la famille des Araucariacées. Bien que son nom vernaculaire puisse prêter à confusion, cette espèce ne fait pas partie du genre *Pinus* ; elle constitue un taxon distinct au sein des conifères.

III.4.1.1. Caractéristiques morphologiques

L'espèce est caractérisée par une croissance lente et un port pyramidal régulier. Dans son habitat naturel, il peut atteindre jusqu'à 60 mètres de hauteur, tandis qu'en pot, les jeunes sujets ne dépassent généralement pas 2 mètres. Son tronc est droit avec une écorce gris foncé, et ses branches latérales sont disposées en verticilles horizontaux réguliers [5].



Figure III.5 : Aspect morphologique de la biomasse végétale *Araucaria heterophylla* utilisée comme biosorbant dans cette étude.

L'une des spécificités majeures de cette plante est son dimorphisme foliaire :

- Sur les jeunes arbres et les rameaux latéraux : Les feuilles sont étalées, en forme d'alène, vert brillant et recourbées vers le haut ;
- Sur les arbres matures : Les feuilles sont plus denses, largement ovales ou triangulaires-ovales, et présentent une structure imbriquée.

III.4.1.2. Origine et exigences écologiques

Originnaire de l'île Norfolk, dans l'océan Pacifique sud, cette espèce prospère dans des climats subtropicaux caractérisés par des températures douces et une humidité élevée. Elle nécessite des sols fertiles, humides et bien drainés, et demeure sensible au gel, subissant des dommages dès que la température chute en dessous de 0 °C.

III.4.1.3. Importance et utilisations

Au-delà de sa valeur ornementale mondialement reconnue, le bois de l'*Araucaria heterophylla* est apprécié pour sa dureté moyenne et sa facilité de mise en œuvre, ce qui le rend utile dans la construction, la fabrication de meubles et la construction navale. Dans le cadre de recherches scientifiques, cette biomasse est également étudiée pour ses propriétés physico-chimiques dans des processus de dépollution, tels que l'adsorption de colorants.

III.4.2. Collecte et préparation du matériel végétal

Le biomatériau utilisé dans cette étude, constitué de feuilles d'*Araucaria heterophylla*, a été collecté au sein de l'université du 20 août 1955 de Skikda (Algérie). Après la récolte, les échantillons ont fait l'objet d'un effeuillage manuel rigoureux afin de séparer les aiguilles des branches. Les feuilles récupérées ont été triées manuellement avec soin pour éliminer toutes les impuretés, les résidus végétaux indésirables ainsi que les débris potentiellement présents, garantissant ainsi la pureté du matériau avant son traitement ultérieur.



Figure III.6 : Préparation du matériel végétal (*Araucaria heterophylla*) après tri manuel.

III.4.3. Lavage

Les feuilles d'*Araucaria heterophylla* ont subi un lavage rigoureux afin d'éliminer toute trace de poussières et d'impuretés. Cette opération a été effectuée par un rinçage successif à l'eau du robinet jusqu'à l'obtention d'eaux de lavage claires, suivi d'un rinçage final à l'eau distillée pour garantir l'élimination des contaminants résiduels susceptibles d'interférer avec les tests analytiques ultérieurs. Une fois lavé, le matériau a été séché à l'air libre pendant quelques jours.

III.4.4. Broyage

Après le lavage préliminaire, la biomasse d'*Araucaria heterophylla* a été broyée à l'aide d'un mixer électrique (a) afin d'obtenir une poudre fine(b). Le produit broyé a ensuite été stocké dans un milieu isolé de la lumière, de l'humidité et de l'air pour conserver ses caractéristiques avant son utilisation dans les tests d'adsorption.

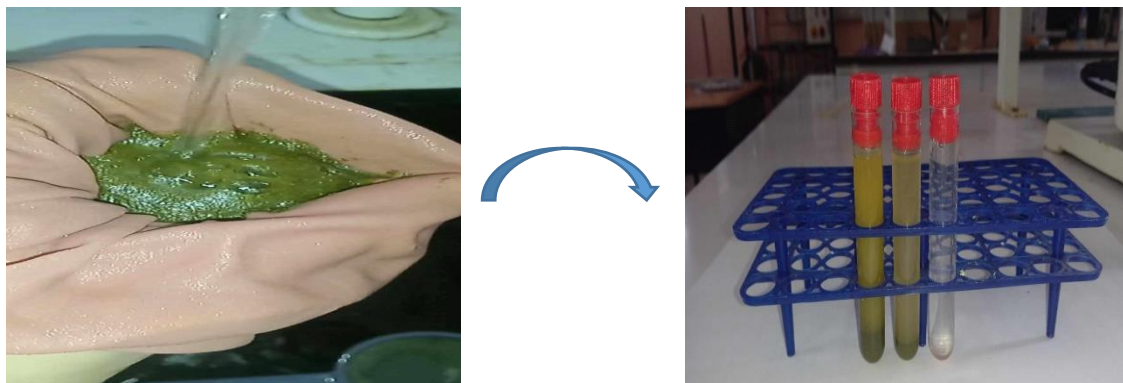


a) Mixer électrique utilisé.

b) Poudre obtenue après broyage.

Figure III.7 : Étapes de broyage de la biomasse d'*Araucaria heterophylla*.

Suite au broyage, le matériau a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Le processus de rinçage a été poursuivi jusqu'à disparition totale de la coloration et clarification complète de l'eau de lavage, indiquant l'élimination des impuretés solubles.



a) Rinçage sur tissu.

b) Contrôle visuel de la clarté des eaux de lavage.

Figure III.8 : Étapes de lavage de la biomasse activée d'*Araucaria heterophylla*.

III.4.5. Séchage

Après l'étape de broyage, la poudre d'*Araucaria heterophylla* obtenue a été séchée dans une étuve à air ventilé à 80 °C jusqu'à stabilisation de la masse. Ce séchage modéré a permis l'élimination de l'humidité résiduelle tout en préservant l'intégrité structurale et les propriétés physicochimiques du biosorbant.



Figure III.9 : Étuve utilisée pour le séchage de la poudre d'*Araucaria heterophylla* à 80 °C.

III.4.6. Tamisage

Le tamisage est une méthode mécanique de séparation permettant de classer les particules solides selon leur granulométrie. Après séchage et broyage, la poudre d'*Araucaria heterophylla* a été tamisée mécaniquement afin d'obtenir deux fractions granulométriques homogènes de 200 µm et 400 µm. Les fractions obtenues ont été conservées dans des flacons en verre, à l'abri de l'humidité et de toute contamination, en vue des essais d'adsorption.



Figure III.10 : Tamiseur mécanique utilisé pour la classification granulométrique de la poudre d'*Araucaria heterophylla*.

III.5. Caractérisation d'adsorption préparée (d'*Araucaria heterophylla*)

III.5.1. Densité absolue

Pour déterminer la densité absolue de l'échantillon, on pèse une fiole de 250 ml vide avec son bouchon (m_0). On y introduit 5 g de l'échantillon, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée et on pèse l'ensemble (m_1). Ensuite, on pèse la fiole remplie uniquement d'eau distillée jusqu'au trait de jauge (m_3).

La densité absolue est calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Densité absolue} = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_0)(m_2 - m_3)} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

m_0 : poids de la fiole vide + son bouchon(g).

m_1 : poids de la fiole + eau distillée(g).

m_2 : poids de la fiole + échantillon (g).

m_3 : poids de la fiole + échantillon + eau distillée (g).



Figure III.11 : Échantillons de mesure la densité absolue.

$m_0 = 38,67265\text{g}$

$m_1 = 87,9748\text{g}$

$m_2 = 41,16\text{g}$

$m_3 = 88,03\text{g}$

III.5.2. Taux de cendres

On pèse 5 g de poudre de la plante, puis on place l'échantillon dans un four à moufle réglé à 600°C pendant 5 heures. Après incinération, on retire l'échantillon et on le pèse de nouveau : la masse obtenue est $m = 0,1348\text{ g}$.

Le taux de cendres est donné par l'équation :

$$(C\%) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \quad (\text{III. 4})$$



Figure III.12 : Protocol expérimental de détermination du taux de cendres.

III.5.3. Mesure de l'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [6]. On pèse 5 g de la plante (poudre de la plante), puis on place l'échantillon dans une étuve réglée à 105°C pendant 24 heures. Après séchage, on retire l'échantillon et on le pèse de nouveau : la masse obtenue est de 4,188 g.

Le taux d'humidité (H%) peut être calculé par la formule suivante :

$$(H\%) = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (\text{III. 5})$$

III.6. Adsorption du vert de malachite

III.6.1. Préparation de la solution mère du vert de malachite (VM)

La solution mère du vert de malachite (VM), de concentration 1000 mg/L, a été préparée en dissolvant 1 g de colorant dans 1000 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée. Le mélange a été soumis à une agitation magnétique pendant 48 h afin d'assurer une dissolution complète et l'obtention d'une solution homogène.

À la fin de l'opération, la fiole a été recouverte de papier aluminium pour la protéger de la lumière et éviter toute photodégradation du colorant.

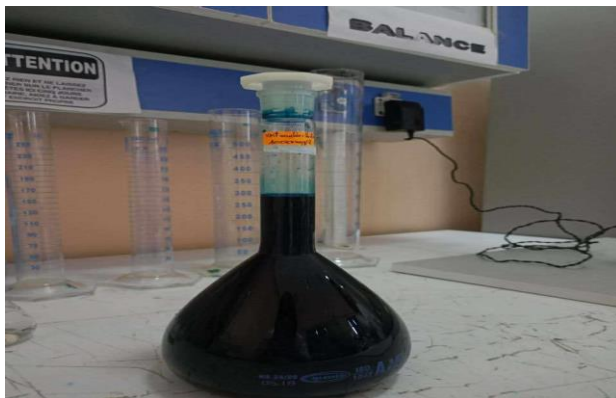


Figure III.13 : Solution mère du vert de malachite 1000 mg/L.

III.6.2. Préparation des solutions filles

La solution fille étalon de ce colorant a été obtenue par dilution de la solution mère avec de l'eau distillée. Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \text{(III.6)}$$

Avec :

C_1 : concentration de la solution mère.

C_2 : concentration de la solution fille.

V_1 : volume de la solution mère à prélever.

V_2 : volume de la solution fille.

III.6.3. Établissement de la courbe d'étalonnage du vert de malachite

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes : 0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 mg/l successivement.



Figure III.14 : Les échantillons préparés du VM.

L'analyse par l'absorption UV-visible avec une $\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$, a donné les résultats suivant (tableau III.3).

Tableau III.3 : Résultats obtenus de courbe d'étalonnage du VM.

Concentration	0	2	4	6	8	10
Absorbance	0,001	0,255	0,489	0,776	1,057	1,257

La relation obtenue entre l'absorbance et la concentration est illustrée sur la Figure III.15.

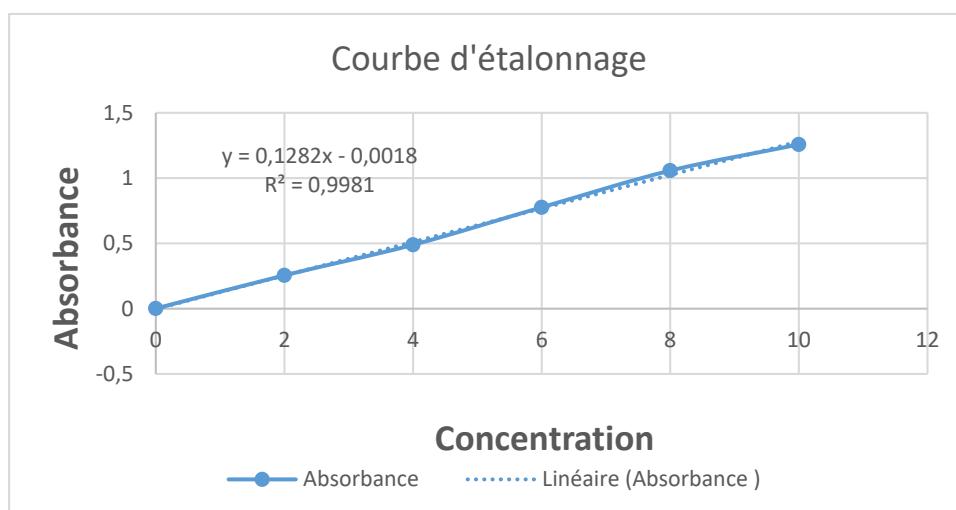


Figure III.15 : Courbe d'étalonnage du VM.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0,9981 représentant un bon ajustement linéaire.

L'équation de la droite obtenue est : $Abs = 0,1282 \times C - 0,0018$. Compte tenu de la valeur négligeable de l'ordonnée à l'origine (-0,0018), celle-ci est considérée comme proche de zéro. Par conséquent, la relation simplifiée $Abs = 0,1282 \times C$ est utilisée pour le calcul de la concentration d'une solution inconnue du vert de malachite.

III.7. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption

Les essais d'adsorptions du vert de malachite sur le bioadsorbant préparé sont été réalisés en régime statique en utilisant le dispositif expérimental représenté par la Figure III.16. Ce dispositif est constitué d'un bécher d'une capacité de 250 ml et un agitateur magnétique.



Figure III.16 : Dispositif expérimental utilisé.

III.8. Essais d'adsorption

III.7.1. Recherche des conditions optimales de l'adsorption

Afin de déterminer les meilleures conditions d'adsorption du colorant par le matériau adsorbant, plusieurs paramètres influençant l'efficacité d'adsorption ont été étudiés, notamment :

III.8.1.1. Effet de la granulométrie et de la masse d'adsorbant

La détermination de la masse minimale d'adsorbant nécessaire à l'élimination du polluant et l'influence de la taille des particules constituent des étapes clés pour optimiser le procédé d'adsorption. L'augmentation de la masse améliore l'adsorption grâce à une surface active plus étendue, tandis que la granulométrie influence la surface spécifique et l'accessibilité des sites actifs. Pour cette étude, deux

granulométries du matériau ont été préparées par tamisage : 200 μm et 400 μm . Pour chaque granulométrie, 200 ml de la solution de vert de malachite VM à 10 ppm ont été introduits dans une série de béchers. Des quantités croissantes d'adsorbant, variant de 0,1 g à 0,9 g. L'agitation a été maintenue à 500 tr/min à température ambiante pendant une heure. À l'équilibre, des prélèvements ont été effectués et analysés par spectrophotométrie UV-Vis à $\lambda_{\text{max}}=617\text{nm}$.



Figure III.17 : Effet de la masse d'adsorbant sur la décoloration de la solution de VM à 10 ppm.

III.8.1.2. L'effet du temps d'équilibre d'adsorption

Le temps d'équilibre correspond à la durée nécessaire pour que le système adsorbat-adsorbant atteigne un état stationnaire, caractérisé par une concentration résiduelle constante du polluant dans la solution. Afin de déterminer ce paramètre, l'influence du temps de contact sur l'adsorption du vert de malachite (VM) a été étudiée.

Le protocole expérimental a consisté à mettre en contact 200 ml d'une solution de VM avec 0,3 g d'adsorbant préparé à partir d'*Araucaria heterophylla*, ayant une granulométrie de 200 μm . Le mélange a été maintenu sous agitation constante à 500 tr/min, à une température ambiante de 25 °C. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers, allant de 2 min à 120 min, puis analysés par spectrophotométrie UV-Vis.

III.8.1.3. L'effet de la température

Afin de déterminer la température optimale permettant d'atteindre la meilleure capacité d'adsorption, des études ont été menées en utilisant un bain-marie thermostaté, garantissant le maintien précis des températures cibles (10°C ; 20°C ; 30°C ; 40°C et 50°C). Pour chaque température, 200 ml de solution

de vert de malachite (VM) à 10 ppm ont été mis en contact avec 0,3 g de poudre d'*Araucaria heterophylla*, sous une agitation de 500 tr/min pendant 45 min. La concentration résiduelle du VM a été déterminée par spectrophotométrie UV-Vis.



Figure III.18 : Dispositif expérimental pour l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du vert de malachite sur *Araucaria heterophylla*.

III.8.1.4. L'effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. De nombreuses études ont montré que le pH est un paramètre déterminant pour l'évaluation du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques.

Afin d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du vert de malachite VM, une série de béchers a été préparée. 200 ml d'une solution de VM ont été versés dans chaque bécher. Le pH a ensuite été ajusté à différentes valeurs (2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12) par addition de HCl 0,1 N ou de NaOH 0,1 N. Une masse de 0,3 g d'adsorbant préparé à partir d'*Araucaria heterophylla* a été ajoutée à chaque solution. Le mélange a été agité pendant 45 min, puis la concentration résiduelle du VM a été déterminée par spectrophotométrie UV-Vis à $\lambda_{\text{max}}=617\text{nm}$.



Figure III.19 : Ajustement du pH de la solution de vert de malachite.

III.8.2. Le pH de Point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du biosorbant. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pzc} de la surface de l'adsorbant utilisé. Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl 0,01 mol/L est placé dans des flacons à bouchons. Le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant de l'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 N ou de l'acide chlorhydrique HCl 0,1 N. Une masse de 0,3 g de biosorbant est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH. Après 48 heures d'agitation, le pH final est mesuré.

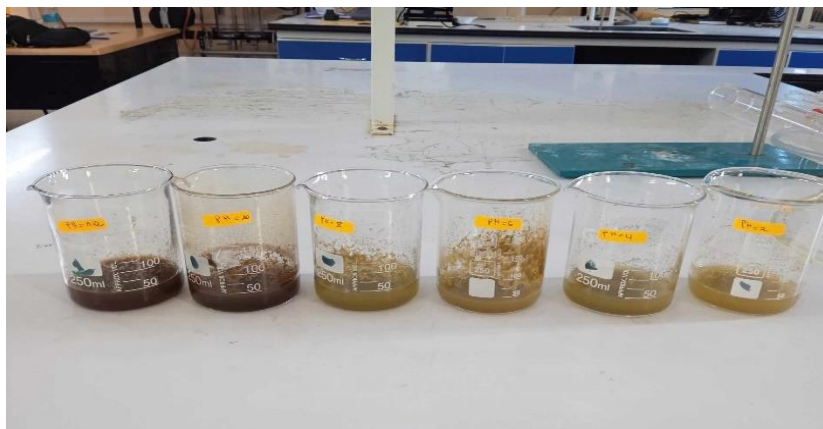


Figure III.20 : Détermination du pH_{pzc} du biosorbant *Araucaria heterophylla* après 48 h d'agitation.

III.9. Étude des isothermes d'adsorption du vert de malachite

Des solutions de vert de malachite aux concentrations initiales de 20 ; 40 ; 60 et 80 mg/L sont préparées par dilution de la solution mère. Des volumes respectifs de 5 ; 10 ; 15 et 20 ml de la solution mère sont prélevés et introduits dans des fioles jaugées de 250 ml, puis complétés à 250 ml avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

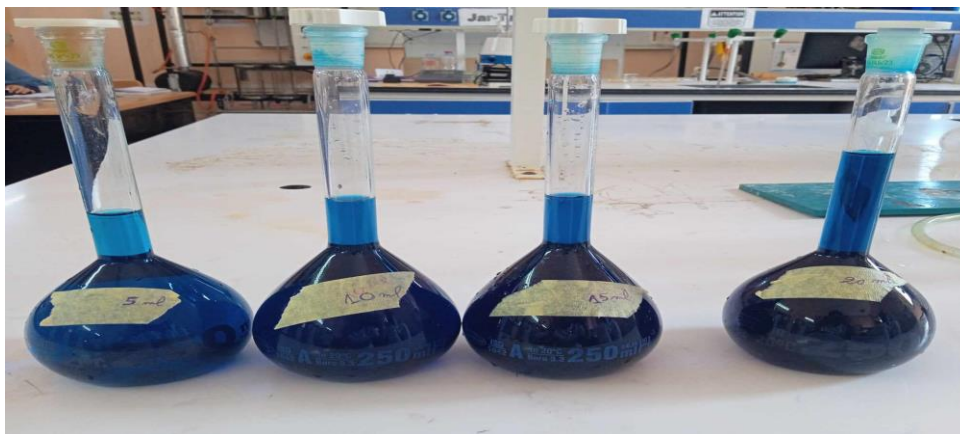


Figure III.21 : Solutions de vert de malachite avant adsorption.

Un volume de 200 ml de chaque solution est prélevé, additionné de 0,3 g de biosorbant *Araucaria heterophylla* et placé sous agitation magnétique pendant 45 minutes, tandis que le volume restant de 50 ml est conservé pour la détermination de la concentration initiale C_0 avant adsorption. Après agitation, un volume de 1 ml de la solution surnageant est prélevé et dilué à nouveau dans des fioles jaugées de 50 ml avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. L'absorbance des solutions finales est mesurée par spectrophotométrie UV-Visible.

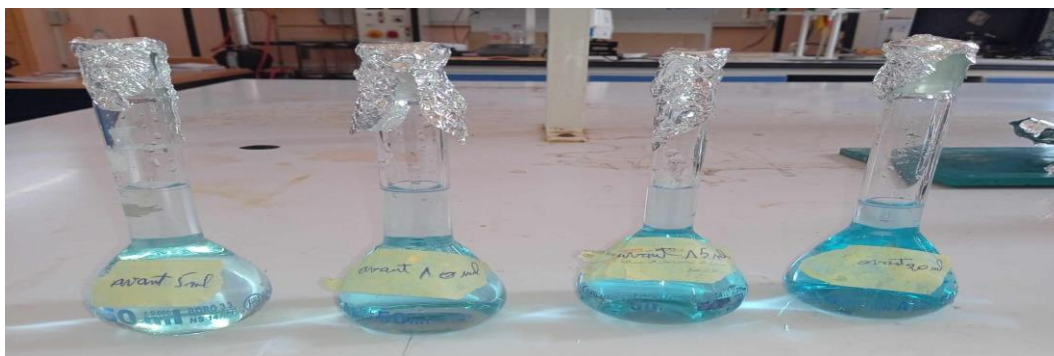


Figure III.22 : Solutions de vert de malachite après adsorption.

III.10. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'examiner la possibilité de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, nous avons adopté deux modèles très appliqués dans l'adsorption en mode statique, ce sont les modèles de Langmuir et Freundlich. L'emploi des équations linéaires de ces deux modèles sur les résultats expérimentaux obtenus, nous a permis de tracer les isothermes correspondantes à l'adsorption du (VM) sur l'adsorbant.

III.10.1. Modèle de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{III.7})$$

Où :

Q_e : représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_m : la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre en solution (mg/l).

K_L : la constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

Ainsi, une courbe représentative de (C_e/Q_e) en fonction de (C_e) aboutit à une ligne droite de pente $(1/Q_m)$ et un ordonné de $(1/K_L Q_m)$. Le type de l'isotherme de Langmuir peut être utilisé pour prévoir si l'adsorption est favorable ou défavorable en termes de paramètre d'équilibre R_L [7], qui est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (\text{III. 8})$$

Ici, C_i (mg/l) est la concentration initiale d'ions métalliques. R_L indique le type d'isotherme, pour être : Irréversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L=1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

III.10.1. Modèle de Freundlich

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique :

$$\ln Q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (\text{III. 9})$$

Le graphe décrivant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite de pente $1/n$, dont l'ordonnée à l'origine est $\log K$. Le paramètre n de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/adsorbat : pour $n > 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible [8].

III.11. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est étudiée afin de prédire la vitesse d'élimination du polluant et de quantifier l'évolution de la capacité d'adsorption. Les données expérimentales seront modélisées à l'aide de deux modèles cinétiques : le modèle de pseudo-premier-ordre et le modèle de pseudo-second-ordre.

III.12. Régénération de l'adsorbant

La possibilité de réutilisation de l'adsorbant est étudiée par la réalisation de cycles adsorption-désorption successifs. Une masse de 0,3 g d'adsorbant est ajoutée à 200 ml de solution de vert de malachite de concentration initiale $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ dans chaque bécher. Les béchers sont placés sous agitation magnétique pendant 45 min pour atteindre l'équilibre. Après adsorption, l'adsorbant est séparé et lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne identique à l'eau distillée, puis séché à l'étuve. L'adsorbant saturé est régénéré en le plaçant dans 200 ml d'une solution de HCl 0,1 M ou de NaCl 0,1 M pendant 12 à 24 h. L'adsorbant régénéré est lavé à nouveau de la même manière jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne identique à l'eau distillée et séché. Cette procédure est répétée pour un second cycle afin d'évaluer l'efficacité de régénération et la stabilité de la capacité d'adsorption.

Afin d'illustrer les étapes suivies lors du processus de régénération de l'adsorbant, le schéma synoptique présenté dans la Figure III.23 est proposé.

Ce schéma résume les étapes principales allant de l'adsorption jusqu'à la régénération.

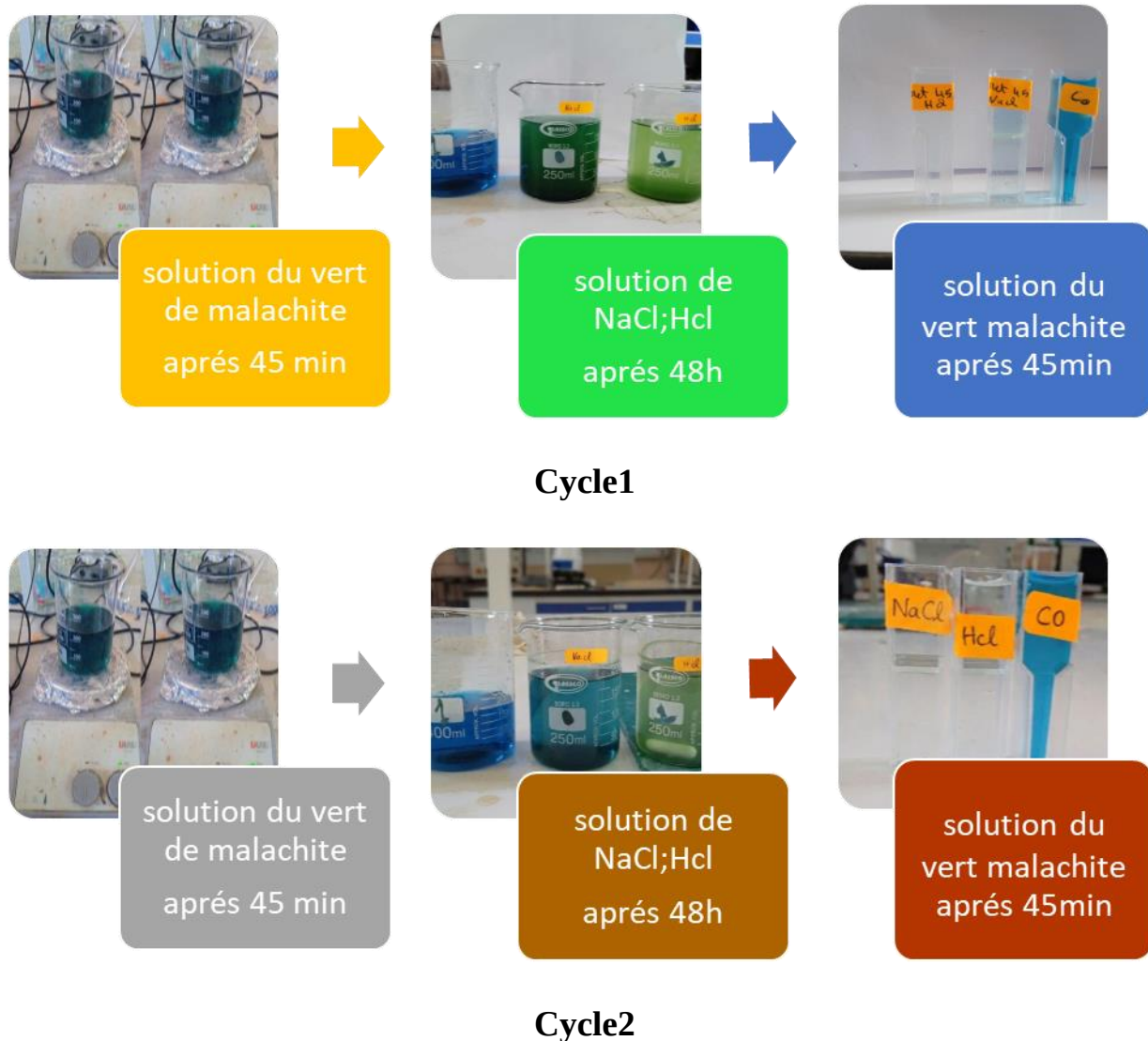


Figure III.23 : Schéma synoptique illustrant les étapes de régénération de l'adsorbant.

III.13. Conclusion

Ce chapitre a pour objectif de présenter de manière méthodique les composants essentiels, les dispositifs expérimentaux et les méthodologies mises en œuvre dans le cadre de cette recherche. Les étapes de synthèse du biosorbant étudié ont été détaillées, de même que la définition des modèles de référence et des paramètres opératoires retenus. L'optimisation de ces conditions vise l'obtention d'un rendement maximal du processus d'adsorption pour l'élimination des polluants organiques représentés

Par les colorants synthétiques en milieu aqueux. L'approche expérimentale adoptée s'aligne sur les principes du développement durable, en privilégiant la simplicité de mise en œuvre et la réduction du coût économique.

Le traitement, l'analyse et la discussion approfondie des données expérimentales seront abordés dans le chapitre subséquent, dans le but d'évaluer la faisabilité technique et l'impact environnemental du procédé étudié.

Références bibliographiques

- [1]. YAHIAOUI N ; "Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif." Mémoire de Magister, Département de Génie des procédés, (2012).
- [2]. OUBAGHA N ; "Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques." Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2011).
- [3]. GARG V. K, KUMAR R, et GUPTA R; "Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Adsorption Using Agro-Industry Waste: A Case Study of Prosopis Cineraria." Journal of Dyes and Pigments, 62 (1), 1-10, (2004).
- [4]. CULP S. J, et BELAND, F. A; "Malachite Green: A Toxicological Review." Journal of the American College of Toxicology, 15 (3), 219-238, (1996).
- [5]. CORREY, A; "Norfolk Island Pine Araucaria Heterophylla." Australian Garden History, 7 (2), 7-8, (1995).
- [6] BENAMRAOUI, F. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés synthé à partir des résidus de l'agriculture. Thèse de doctorat : Génie Chimique. Université de Sétif : faculté des technologies, p 103, (2018).
- [7]. LAKSIR K, et SAFI R ; « Étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur un charbon actif issu des noyaux de dattes », (2022).
- [8]. Ho Y.S, McKay G. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. Adsorption Science and technologies, 16 (1998) 943–55.

A decorative scroll graphic with a brown border and a light beige background. The scroll is unrolled in the center, with the text 'Chapitre IV : Résultats et discussions' written in a blue serif font. The scroll has small circular details at the ends of its flaps.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons tous les résultats expérimentaux obtenus et nous les discutons. En effet, comme mentionné précédemment, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du vert de malachite, en tant que polluant organique, sur un matériau adsorbant constitué d'*Araucaria heterophylla*. Une étude expérimentale a été menée en prenant en compte l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption, ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

IV.2. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

Le tableau suivant retrace les résultats relatifs à la caractérisation de l'adsorbant notamment le taux d'humidité, taux de cendres, densité absolue.

Tableau IV.1 : Résultats de la caractérisation d'*Araucaria heterophylla*.

Paramètre	Densité absolue (g/cm ³)	Taux de cendres (%)	Taux d'humidité (%)
Valeur	1,02	6,96	2,40

D'après les résultats obtenus lors de la caractérisation du matériau élaboré (*Araucaria heterophylla*), présentés dans le tableau IV.1, nous observons ce qui suit :

- Taux de cendres : Le taux de cendres est de 6,96 %. Ce paramètre a un effet significatif sur la qualité du matériau. Il est établi qu'un taux de cendres élevé diminue la surface spécifique. En effet, la nature inorganique des cendres rend le processus d'activation difficile, car elles obstruent les pores de la structure carbonée [1]. Selon de nombreux auteurs, les meilleurs adsorbants sont ceux qui présentent de faibles teneurs en cendres ;
- Taux d'humidité : Le taux d'humidité est de 2,40 %. Cette valeur relativement faible témoigne d'un séchage efficace et d'une bonne conservation des échantillons, ce qui garantit la stabilité du matériau ;
- Densité absolue : La densité absolue enregistrée est de 1,02 g/cm³, ce qui reflète la structure physique du matériau élaboré.

IV.3. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés afin d'évaluer la capacité du biomatériau à éliminer le colorant vert de Malachite (VM) en solution aqueuse. Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés dans le but d'optimiser les conditions opératoires d'adsorption.

IV.3.1. L'effet de la granulométrie et la masse sur la capacité d'adsorption du Vert de malachite

Un essai préliminaire a été réalisé afin d'évaluer l'influence de la granulométrie et de la masse du biomatériau sur l'adsorption du vert de malachite. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2 et illustrés par la figure IV.1.

Tableau IV.2 : Valeurs du rendement d'élimination du vert de malachite en fonction de la masse de l'adsorbant pour les deux granulométries (AE1 et AE2).

AE1			AE2	
m(g)	Qe (mg/g)	R(%)	Qe (mg/g)	R(%)
0	0	0	0	0
0,1	13,7	73,4190782	11,802	61,7905759
0,2	8,47	90,7824223	7,178	84,8663987
0,3	5,878	94,5016077	5,216	92,5041381
0,4	4,5135	96,7524116	3,936	93,0716481
0,5	3,6308	93,9453529	3,1708	93,7219201
0,6	3,07233333	95,3943283	3,09733333	93,9249975
0,7	2,484	89,9813703	2,62	92,6918023
0,8	2,24825	93,0759677	2,22525	89,972708
0,9	2,00044444	93,1691161	1,89022222	89,0680628

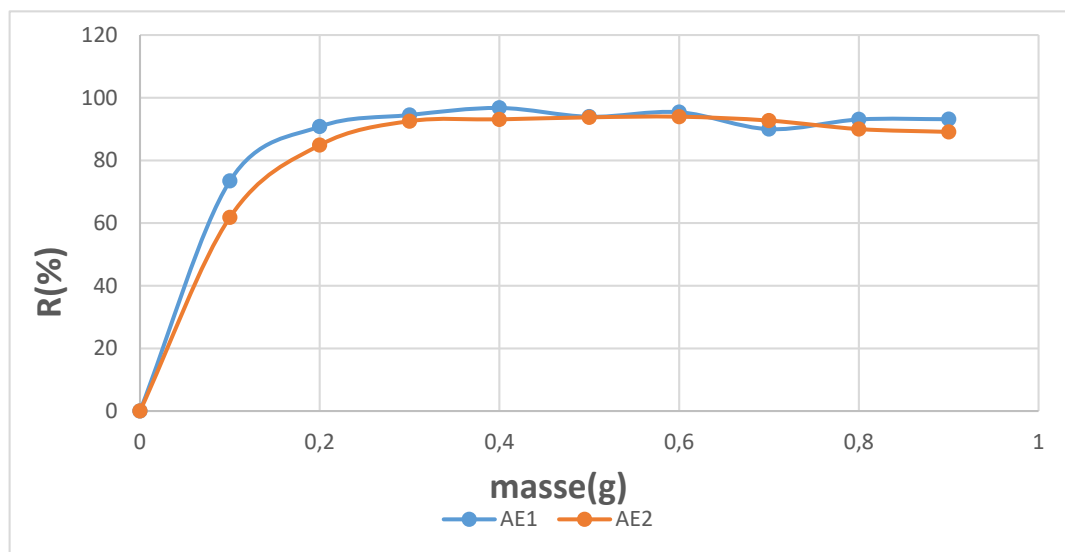


Figure IV.1 : Effet de la masse de l'adsorbant (*Araucaria heterophylla*) et des deux granulométries (AE1 et AE2) sur le rendement d'élimination du vert de malachite.

La courbe illustre l'effet de la masse de l'adsorbant préparé à partir d'*Araucaria heterophylla* sur le rendement d'élimination du vert de malachite (VM), en comparant deux granulométries différentes (AE1 et AE2). On observe une augmentation rapide et significative du rendement avec l'augmentation de la masse dans l'intervalle initial (de 0 à 0,2 g) pour les deux échantillons, résultat de la disponibilité accrue de sites actifs facilitant la fixation des molécules de colorant. Selon les résultats obtenus, la masse optimale pour le processus d'adsorption a été déterminée à 0,3 g, valeur permettant d'atteindre un rendement d'élimination maximal de 94,50 % pour la granulométrie AE1.

La comparaison entre les deux courbes révèle que la granulométrie AE1 est plus performante qu'AE2, car elle maintient un rendement d'élimination supérieur pour toutes les masses testées, grâce à sa surface spécifique plus importante qui favorise la fixation optimale des molécules.

Au-delà de 0,3 g, le rendement tend vers un palier, signifiant que les sites actifs atteignent un état de saturation où l'adsorption devient constante, confirmant que cette masse est le seuil optimal pour l'efficacité du traitement.

IV.3.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Les résultats obtenus représentés dans le tableau IV.3, figure IV.2 ci-dessous montrent la variation de la concentration de la solution verte de malachite en fonction du temps pour une concentration initiale de 10mg/l.

Tableau IV.3 : Variation de la concentration de la solution en VM en fonction du temps.

temps (min)	C0 (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	R(%)
0	8,774	8,774	0	0
2	8,774	3,939	3,22333333	55,105995
4	8,774	3,939	3,22333333	55,105995
6	8,774	2,981	3,862	66,0246182
8	8,774	2,519	4,17	71,2901755
10	8,774	2	4,516	77,2053795
15	8,774	1,653	4,74733333	81,1602462
20	8,774	1,144	5,08666667	86,9614771
25	8,774	0,996	5,18533333	88,648279
30	8,774	0,72	5,36933333	91,7939366
35	8,774	0,492	5,52133333	94,3925234
40	8,774	0,474	5,53333333	94,5976749
45	8,774	0,338	5,624	96,1477091
50	8,774	0,324	5,63333333	96,3072715
55	8,774	0,312	5,64133333	96,4440392
60	8,774	0,378	5,59733333	95,6918167
65	8,774	0,313	5,64066667	96,4326419
70	8,774	0,278	5,664	96,8315478
75	8,774	0,268	5,67066667	96,9455209
80	8,774	0,265	5,67266667	96,9797128
85	8,774	0,427	5,56466667	95,1333485
90	8,774	0,301	5,94866667	96,5694096
95	8,774	0,292	5,65466667	96,6719854

100	8,774	0,289	5,656666667	96,7061773
110	8,774	0,352	5,614666667	95,9881468
120	8,774	0,34	5,622666667	96,1249145

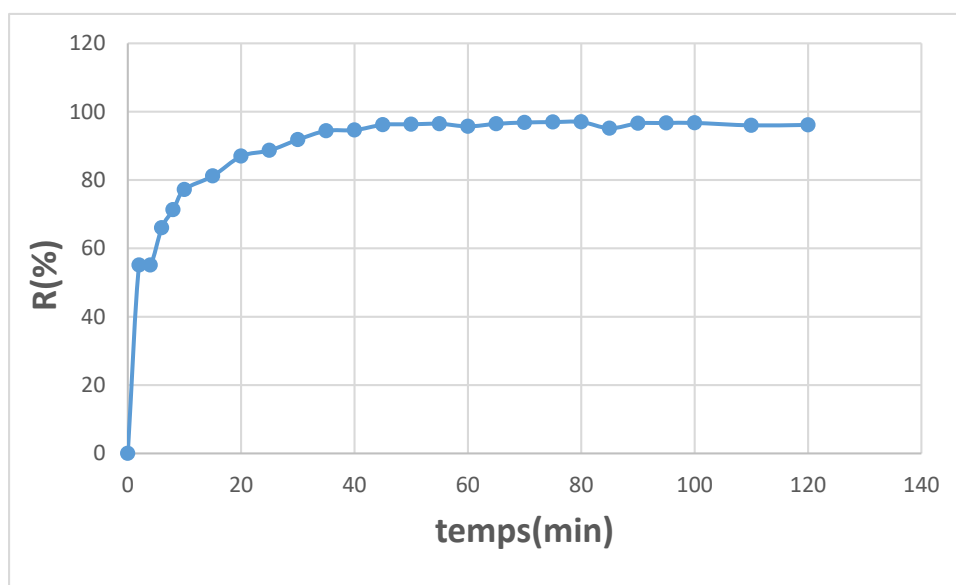


Figure IV.2 : Évaluation cinétique de l'adsorption du VM sur les Araucaria heterophylla en fonction du temps de contact.

L'étude de l'influence du temps de contact sur le processus d'adsorption est fondamentale pour déterminer la durée nécessaire afin d'atteindre l'état d'équilibre du système.

La courbe obtenue illustre l'évolution du taux d'élimination (R%) du vert de malachite (VM) sur les cônes d'Araucaria heterophylla, révélant que le mécanisme d'adsorption se déroule en trois phases principales. La première étape se caractérise par une adsorption initiale très rapide durant les dix premières minutes, attribuée à la grande abondance de sites actifs vacants à la surface de l'adsorbant, favorisant ainsi la fixation du colorant [2]. Cette phase est suivie d'une seconde étape de progression plus lente, résultant de l'occupation progressive des sites actifs.

Enfin, la troisième phase correspond à l'équilibre dynamique, atteint au bout de 45 minutes de contact. À ce moment, le système présente un taux d'élimination d'environ 96,15 %, confirmant ainsi l'efficacité du matériau adsorbant utilisé dans ces conditions expérimentales.

IV.3.3 Effet de température de la solution

Selon la nature du matériau et celui des molécules adsorbés, le phénomène d'adsorption peut être endothermique ou exothermique. L'influence de la température d'essai de solution a été testée à 10 °C ; 20 °C ; 30 °C ; 40 °C et 50 °C sous paramètres optimaux et les résultats sur le pourcentage d'élimination VM sur les *Araucaria heterophylla* sont donnés sur la figure IV.3 et tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Variation des rendements d'élimination du VM en fonction de la température.

T (C°)	C0 (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	R(%)
0	10,838	10,838	0	0
10	10,838	2,694	5,42933333	75,1430153
20	9,893	0,589	6,20266667	94,0462954
30	10,838	3,121	5,14466667	71,203174
40	10,838	3,265	5,04866667	69,8745156
50	10,838	3,256	5,05466667	69,9575567

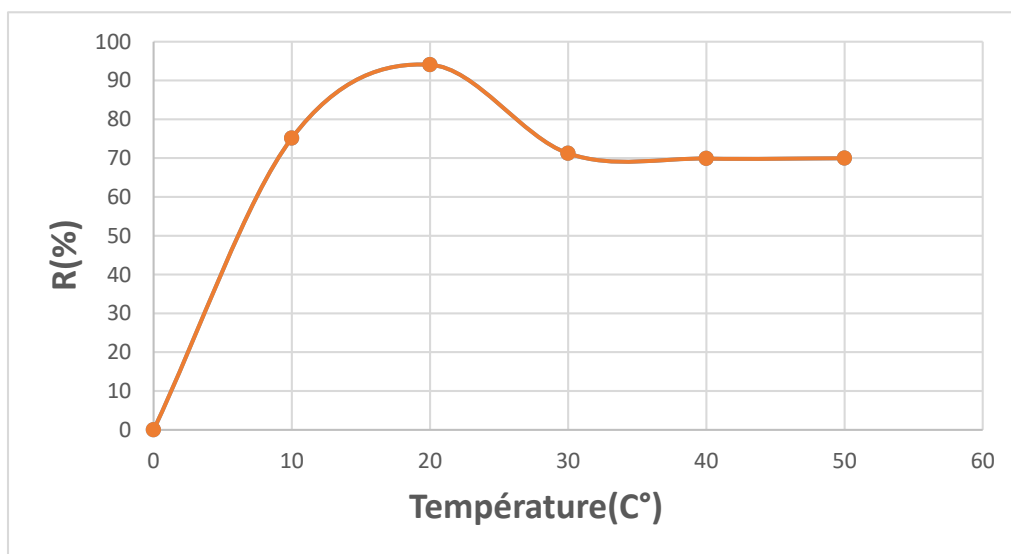


Figure IV.3 : Effet de la température sur le rendement d'adsorption de VM.

La figure IV.3 montre l'évolution du rendement d'adsorption (R%) en fonction de la température. D'après les résultats obtenus, la température de 20 °C est considérée comme la température optimale, atteignant un rendement maximal de 94,04 %.

Au-delà de cette température, le rendement de l'adsorption diminue progressivement, suggérant ainsi un processus d'adsorption de nature exothermique [3].

La baisse de la capacité d'adsorption à des températures plus élevées pourrait être liée à une dégradation ou une altération des sites actifs de l'adsorbant, compromettant ainsi leur efficacité [4].

De plus, à haute température, les forces d'attraction entre la surface adsorbants et les molécules sont affaiblies, ce qui réduit l'adsorption physique dominée par les forces de van der Waals.

IV.3.4. Influence du pH de la solution

Les résultats relatifs à la variation du rendement d'élimination en fonction du pH sont regroupés dans le Tableau IV.5 et illustrés graphiquement dans la Figure IV.4.

Tableau IV.5 : Influence du pH de la solution sur le rendement d'élimination du VM.

pH	C0 (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	R(%)
2	8,036	3,289	3,16466667	59,0716775
4	8,036	0,896	4,76	88,8501742
6	8,036	0,338	5,132	95,7939273
8	8,036	0,928	4,73866667	88,4519662
10	8,036	0,519	5,01133333	93,541563
12	8,036	0,524	5,008	93,479343

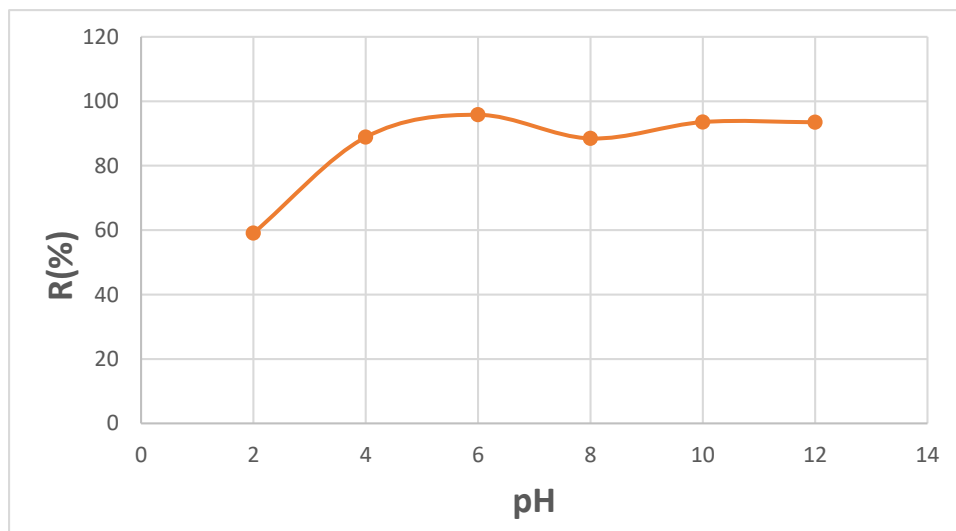


Figure IV.4 : Effet de pH sur le rendement d'adsorption du VM.

En analysant la courbe et en se basant sur les résultats expérimentaux enregistrés, nous observons que le taux d'élimination (R%) est fortement influencé par les variations du pH ; en milieu acide, à pH = 2, un taux d'élimination de 59,07 % a été enregistré, ce taux augmentant significativement avec l'augmentation du pH pour atteindre 88,85 % à pH = 4. Le processus continue de s'améliorer pour atteindre son maximum à pH = 6 avec un taux d'élimination de 95,79 %, valeur considérée comme étant la condition optimale pour le processus d'adsorption. En ce qui concerne les valeurs de pH élevées (8, 10 et 12), on observe une stabilisation de l'efficacité d'élimination avec des taux respectifs d'environ 88,45 %, 93,54 % et 93,48 %.

Par ailleurs, il est important de noter que le pH de la solution est l'un des facteurs fondamentaux régissant l'efficacité de l'élimination des colorants, car il influence directement l'état d'ionisation des molécules de colorant et la charge de la surface de l'adsorbant, entraînant une compétition entre les ions H^+ et OH^- et les molécules de colorant pour les sites d'adsorption disponibles [5].

Cette stabilisation en milieu basique reflète la pertinence de ce milieu pour le processus d'adsorption grâce à la diminution de la concentration des ions H^+ qui entravaient la liaison, ce qui est attribué à la forte interaction électrostatique entre le colorant chargé positivement et la surface de l'adsorbant chargée négativement, des résultats qui concordent avec ceux obtenus par d'autres chercheurs.

Étant donné que le pic d'adsorption se concentre à $\text{pH} = 6$, cette valeur a été retenue comme condition optimale pour la réalisation des expériences ultérieures afin de garantir le meilleur rendement d'élimination possible.

IV.4. Détermination du point de charge nulle (pH_{PZC})

La détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}) est une étape fondamentale pour caractériser la nature de la surface du charbon actif préparé à partir du bois d'*Araucaria heterophylla*, et pour comprendre les interactions électrostatiques qui régissent l'adsorption en milieu aqueux.

Cette valeur est déterminée graphiquement en traçant la courbe de la variation du pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$) en fonction du pH initial (pH_i). Les données expérimentales obtenues sont regroupées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Résultats expérimentaux pour la détermination du pH_{PZC} .

pH_i	pH_f	$\text{pH}_f - \text{pH}_i$
2	2,225	0,225
4	4,485	0,485
6	6,775	0,775
8	6,89	-1,11
10	8,62	-1,38
12	11,324	-0,677

La valeur du pH_{PZC} est déduite de l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses au point où ($\Delta\text{pH} = 0$), comme illustré dans la figure IV.5.

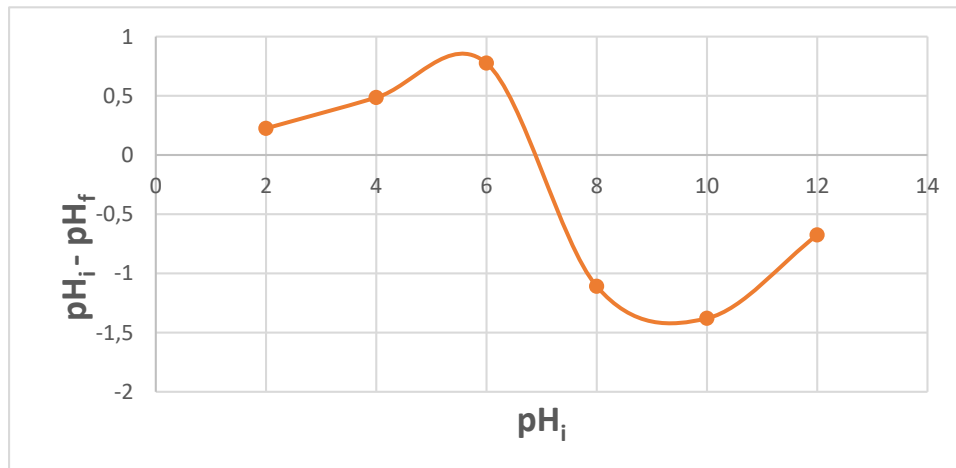


Figure IV.5 : Détermination du pH_{pzc} des *Araucaria heterophylla*.

Les résultats déduits de la courbe indiquent que le pH_{pzc} du matériau préparé est égal à 7. Sur la base de cette valeur, nous pouvons déduire les propriétés de la surface et son interaction avec les polluants :

- Lorsque $pH < 7$: Les groupements fonctionnels à la surface du matériau sont protonés par un excès d'ions H^+ dans la solution, conférant à la surface une charge positive. La surface est donc apte à adsorber des anions (échangeur anionique) ;
- Lorsque $pH = 7$: La surface est en état d'équilibre électrique (point de charge nulle), où la densité des sites chargés positivement est égale à celle des sites chargés négativement ;
- Lorsque $pH > 7$: Les groupements fonctionnels sont déprotonés par la présence d'ions OH^- dans la solution, conférant à la surface une charge négative. Ce milieu favorise les forces d'attraction électrostatique avec les polluants chargés positivement (cations), faisant ainsi de la surface un adsorbant efficace pour les colorants basiques.

Considérant notre expérience menée à $pH = 6$, et puisque ce milieu est inférieur au point de charge nulle ($pH < 7$), la surface du matériau est chargée positivement, ce qui la rend plus adaptée à l'adsorption des espèces chargées négativement dans ces conditions.

IV.5. Tracé des isothermes d'adsorption

Les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption sont regroupés dans le Tableau IV.7, tandis que l'isotherme correspondante est illustrée par la Figure IV.6.

Tableau IV.7 : Influence de la concentration à l'équilibre du VM sur la capacité d'adsorption d'*Araucaria heterophylla*.

C0 (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	R(%)
22,15	5,35	11,2	75,8465011
38,1	12,9	16,8	66,1417323
57,2	22,3	23,2666667	61,013986
78,2	42	24,1333333	46,2915601

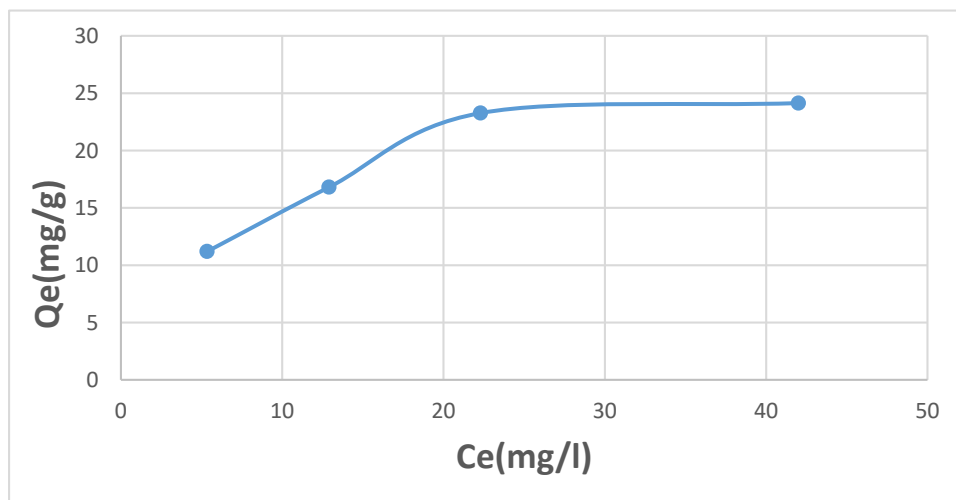


Figure IV.6 : Caractérisation des isothermes d'adsorption du VM sur un adsorbant à base d'*Araucaria heterophylla*.

Les résultats présentés dans le tableau IV.7 et la figure IV. 6 indiquent que le biosorbant à base d'*Araucaria heterophylla* présente une capacité d'adsorption notable vis-à-vis du vert de malachite. L'isotherme obtenue correspond au modèle de type I, ce qui indique une forte affinité et signifie qu'à de faibles concentrations en vert de malachite, l'adsorption est très élevée.

La capacité d'adsorption maximale du matériau, déterminée au niveau du plateau palier de l'isotherme, s'élève à 23,26mg/g.

IV.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les figures IV.7 et IV.8 présentent les isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et Freundlich.

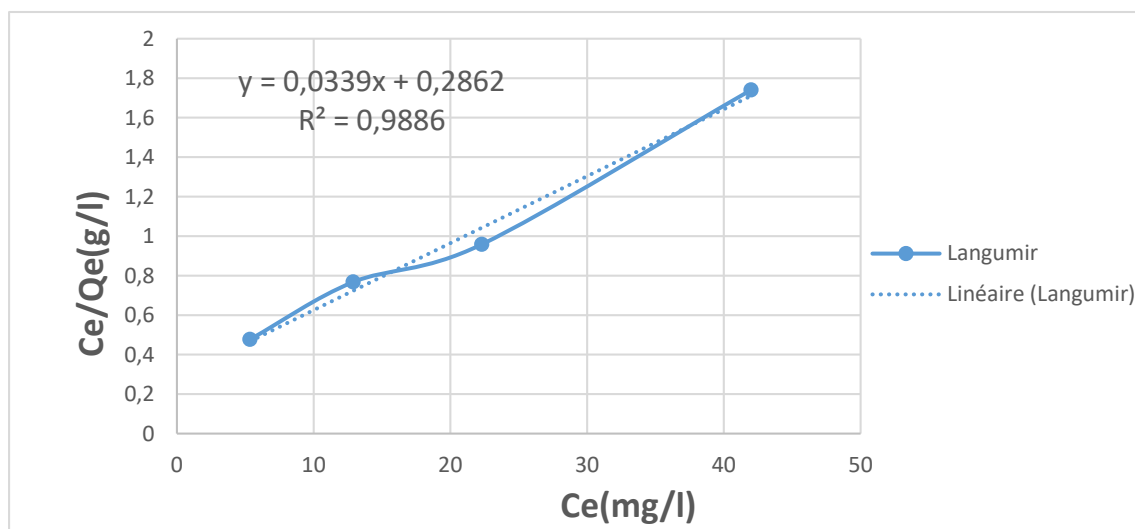


Figure IV.7 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

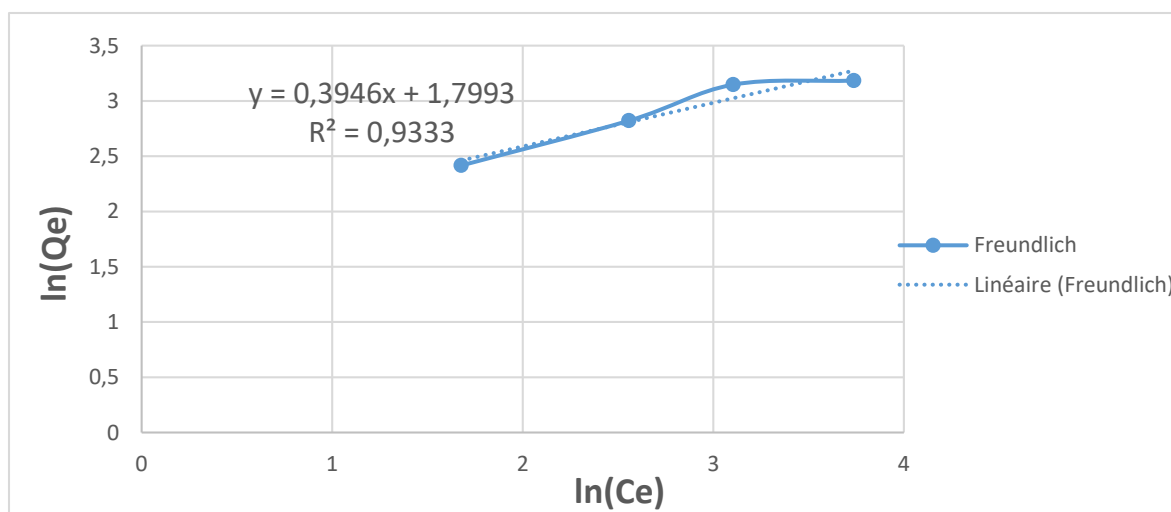


Figure IV.8 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

Les constantes cinétiques et les coefficients de corrélations déduits de ces isothermes sont représentés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du VM sur les AE.

Modèle d'isotherme de Langmuir			Modèle d'isotherme de Freundlich		
Q_m (mg/g)	K_L (l/g)	R	K_f (mg/g)	n	R
29,4985251	0,118448637	0,994283662	6,04541419	2,53421186	0,966074531

D'après le tableau IV.8, on remarque que la valeur du coefficient de corrélation (R) est plus élevée pour l'isotherme de Langmuir ($R = 0,9942$) par rapport à celui de Freundlich ($R = 0,9660$). Cela signifie que l'équation d'isotherme de Langmuir représente mieux le processus d'adsorption du VM sur les AE. Ceci est probablement dû à une distribution uniforme des sites actifs à la surface des AE.

En calculant la valeur du paramètre d'équilibre R_L du modèle de Langmuir, on obtient $R_L = 0,4577$. Cette valeur étant comprise entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$), cela indique que l'adsorption est favorable.

Par ailleurs, la valeur de la constante n dans le modèle de Freundlich est de 2,5342. Étant supérieure à 1 ($n > 1$), cela témoigne d'une forte intensité d'adsorption du VM sur les AE.

IV.7. Étude cinétique de l'adsorption du VM sur les *Araucaria heterophylla*.

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les figures IV.9, IV.10.

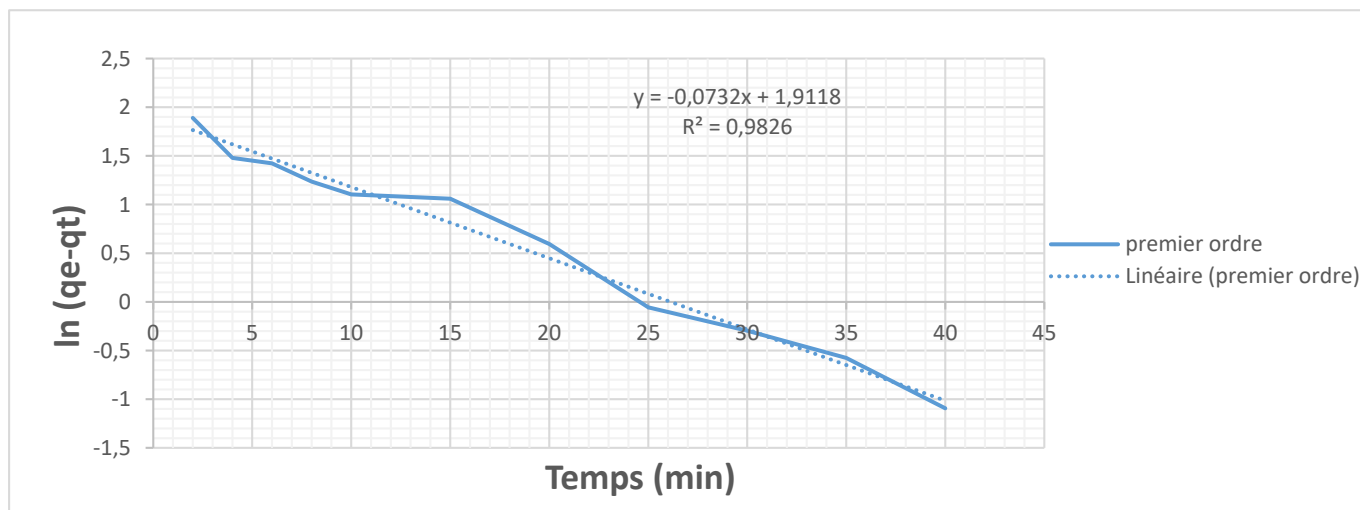


Figure IV.9 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du VM sur les AE.

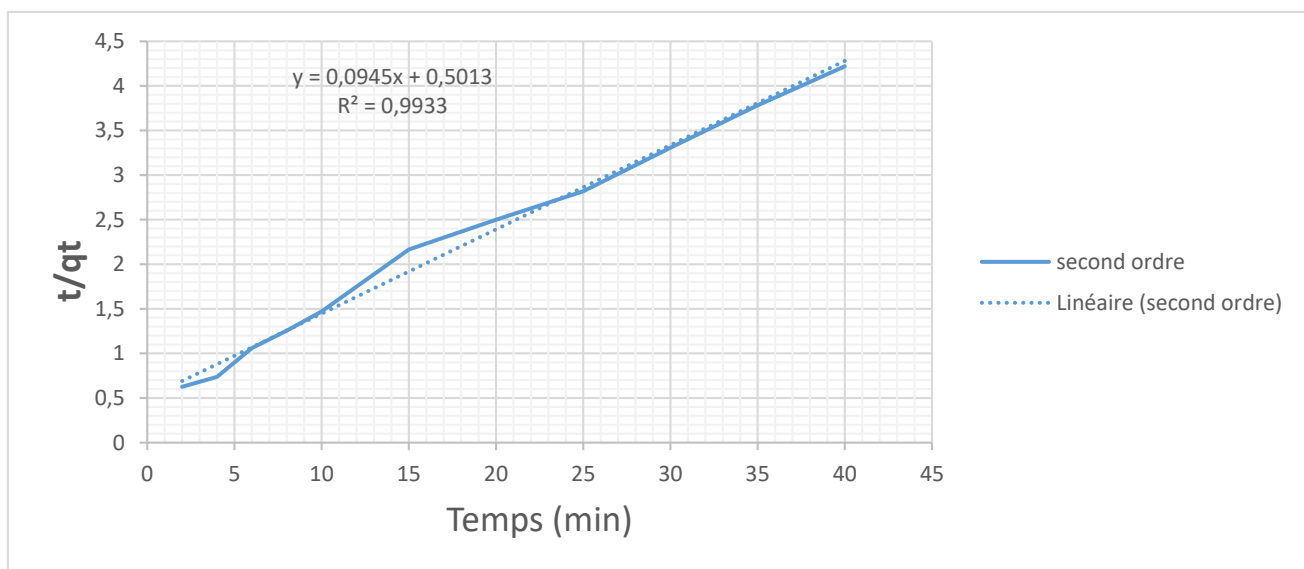


Figure IV.10 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du VM sur les AE.

Les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont regroupés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Paramètre obtenus pour les deux modèles cinétique étudiés.

Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
K_1 (l/min)	Q_e calc (mg/g)	R^2	K^2 (g/mg.min)	Q_e calc (mg/g)	R^2
0,0732	6,7652553	0,9826	0,18850987	3,25300024	0,9933

Le tableau montre que la valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle de pseudo-second ordre ($R^2 = 0,9933$) est supérieure à celle du modèle de pseudo-premier ordre ($R^2 = 0,9826$). Ceci indique que le modèle d'adsorption de pseudo-second ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du VM sur les débris d'Araucaria heterophylla.

On peut noter que seul le modèle de vitesse de réaction de pseudo-second ordre décrit adéquatement la cinétique d'adsorption du VM avec une valeur de R^2 relativement élevée (proche de 1) et des valeurs calculées « q_e , calc » (3,253 mg/g) très proches de celles obtenues expérimentalement.

Ce résultat est en bon accord avec la littérature ; les études cinétiques élaborées indiquent que la réaction d'adsorption du VM suit généralement un modèle de pseudo-second ordre.

IV.8. Régénération et réutilisation de l'adsorbant

Une étude expérimentale a été menée pour évaluer la stabilité de la capacité d'adsorption de l'adsorbant utilisé pour l'élimination de la charge polluante (colorant) sur deux cycles de régénération successifs utilisant le chlorure de sodium (NaCl) et l'acide chlorhydrique (HCl).

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

Tableau IV.10 : Rendement de décoloration (R%) après les cycles de régénération de l'adsorbant par NaCl et HCl.

Agent de régénération	Cycle0(Référence)	Cycle1	Cycle2
NaCl	96,15%	96,59%	90,63%
HCl	96,15%	95,39%	87,60%

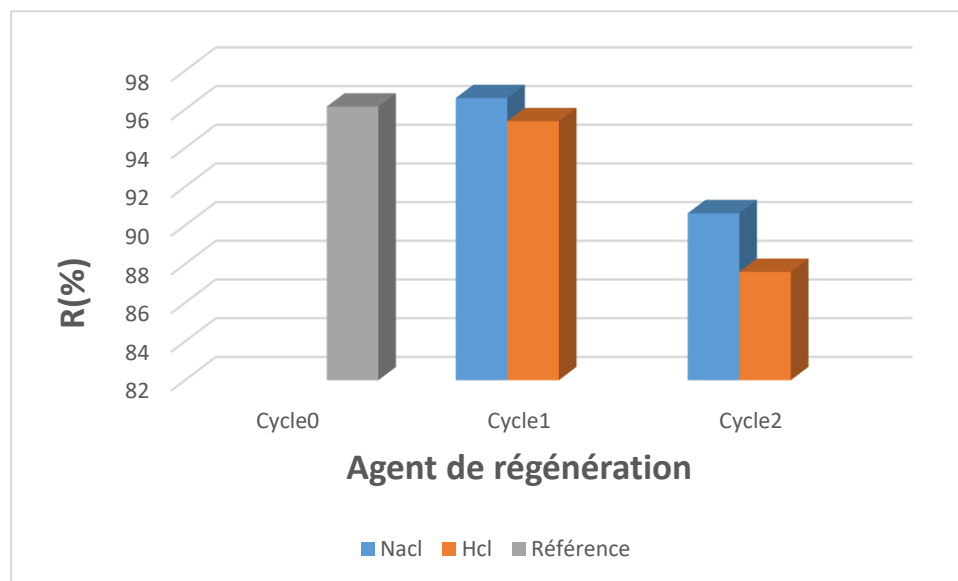


Figure IV.11 : Évolution du rendement de décoloration après les cycles de régénération de l'adsorbant NaCl et HCl.

Les résultats obtenus montrent que l'*Araucaria heterophylla* conserve une capacité d'adsorption élevée après les cycles de régénération. Après le premier cycle, les rendements d'élimination atteignent 96,59 % avec NaCl et 95,39 % avec HCl, des valeurs très proches de celle obtenue avec l'adsorbant vierge (96,15 %). Après le deuxième cycle, une diminution des rendements est observée, avec des valeurs de 90,63 % et 87,60 % pour NaCl et HCl, respectivement.

Cette diminution peut être attribuée à une désorption incomplète du colorant ainsi qu'à une occupation progressive des sites actifs au cours des cycles successifs de réutilisation.

Les résultats montrent également que les rendements obtenus avec NaCl demeurent légèrement supérieurs à ceux obtenus avec HCl après chaque cycle de régénération, indiquant une meilleure conservation de la capacité d'adsorption de l'*Araucaria heterophylla*. Par ailleurs, l'observation visuelle révèle une diminution plus marquée de la coloration de l'adsorbant traité par HCl, ce qui pourrait traduire une désorption plus importante du vert de malachite.

Cependant, au regard des rendements d'élimination obtenus, NaCl apparaît comme l'agent régénérant le plus efficace pour maintenir les performances adsorbants de l'adsorbant au cours des cycles successifs de réutilisation. Ces résultats confirment le potentiel de réutilisation de l'*Araucaria heterophylla* après plusieurs cycles de régénération, tout en conservant une efficacité d'adsorption satisfaisante.

IV.9. Conclusion

Ce travail a porté sur l'évaluation d'un biomatériau à faible coût et facilement disponible, *Araucaria heterophylla*, en tant qu'adsorbant pour l'élimination du vert de malachite en solution aqueuse.

Les résultats obtenus montrent que les paramètres étudiés (pH, masse d'adsorbant, température et temps de contact) influencent significativement le processus d'adsorption. Le rendement d'élimination augmente avec le temps de contact, le pH et la quantité d'adsorbant, tandis qu'il diminue avec l'augmentation de la température, ce qui indique que le processus est favorisé à basse température.

La cinétique d'adsorption révèle un temps d'équilibre d'environ 45 minutes, avec un profil en deux étapes : une phase initiale rapide suivie d'une phase plus lente jusqu'à l'équilibre. L'étude cinétique a montré que le modèle du pseudo-second ordre décrit le mieux le processus d'adsorption, avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 1$), suggérant une forte adéquation avec les résultats expérimentaux.

Par ailleurs, l'isotherme d'adsorption est bien décrite par le modèle de Langmuir, indiquant une adsorption en monocouche et une surface homogène sans interaction significative entre les molécules adsorbées.

En conclusion, *Araucaria heterophylla* s'est révélée être un adsorbant efficace, renouvelable et écologique, présentant un fort potentiel pour le traitement des eaux contaminées par les colorants, notamment le vert de malachite.

Références bibliographiques

- [1] Mamane, Ousmaila S, Adamou Z, Ibrahim D, Ibrahim N ; Journal De, and Société Ouest-africaine De Chimie. Préparation et Caractérisation de Charbons Actifs à Base de Coques de Noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana, || 59–67, (2016).
- [2]. IDDOU A ; "Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1:1 à la coadsorption de colorants." Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2016).
- [3]. RÁPÓ, Eszter et TONK, Szende ; "Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021)." *Molecules*, vol. 26, n° 17, p. 5419, (2021).
- [4]. ZHOU, Yanbo L.U, Jian, ZHOU Yi, et al.; "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review." *Environmental pollution*, vol. 252, p. 352-365, (2019).
- [5]. AL-GHOUTI, Mohammad A, L.I, Juiki, SALAMH, Yousef, et al. ; "Mécanismes d'adsorption pour l'élimination des métaux lourds et des colorants d'une solution aqueuse à l'aide d'un adsorbant solide à base de noyaux de dattes." *Journal of hazardous materials*, vol. 176, n° 1-3, p. 510-520, (2010).

A decorative scroll graphic with a brown border and a light beige background. The scroll is unrolled in the center, with the text "Conclusion générale" written in a blue serif font. The scroll has small circular details at the ends of the unrolled section.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans un contexte mondial marqué par l'augmentation de la pollution des ressources hydriques par les effluents industriels, la recherche de matériaux adsorbants naturels, économiques et respectueuses de l'environnement constitue une stratégie de choix pour le traitement des eaux contaminées. La persistance de ces composés organiques et la complexité structurale des colorants synthétiques, dont la résistance aux dégradations naturelles exige des procédés d'élimination hautement efficaces, rendent urgente la valorisation des déchets végétaux et des biomasses lignocellulosiques. Cette démarche s'inscrit pleinement dans une perspective de développement durable et d'économie circulaire.

Le présent travail de recherche, intitulé « Développement et optimisation de procédés d'adsorption pour l'amélioration de la qualité des eaux », s'est articulé autour de cette problématique environnementale et sanitaire majeure. Notre démarche expérimentale a visé l'évaluation et la valorisation d'un biomatériau local, abondant et à faible coût : *Araucaria heterophylla*, utilisé en tant que biosorbant pour l'élimination du colorant cationique vert de malachite à partir de solutions aqueuses.

Dans un premier temps, l'étude bibliographique a permis de poser les fondements théoriques des mécanismes d'adsorption. Par la suite, les différentes analyses physico-chimiques réalisées en laboratoire ont permis de caractériser le biomatériau et de mettre en évidence des propriétés structurales et de surface particulièrement favorables à la rétention du polluant.

L'étude expérimentale et l'optimisation des paramètres opératoires ont révélé que les performances du procédé dépendent fortement des variables étudiées, notamment le pH, la température, la masse d'adsorbant, le temps de contact et la granulométrie du matériau. Les investigations ont démontré que le processus est favorisé à basse température, ce qui témoigne de son caractère exothermique. En effet, les conditions optimales d'adsorption ont été établies à un pH de 6, une température de 20 °C, une masse d'adsorbant de 0,3 g, un temps de contact de 45 minutes et une granulométrie de 200 µm. Dans ces conditions ajustées, un taux d'élimination maximal de 96,15 % du vert de malachite a été atteint, traduisant l'excellente affinité et le potentiel remarquable de ce biosorbant.

Sur le plan cinétique, l'équilibre est atteint rapidement (environ 45 minutes), et les données expérimentales s'ajustent parfaitement au modèle du pseudo-second ordre ($R^2 = 1$), mettant en évidence l'importance des interactions de chimisorption entre l'adsorbat et la surface du matériau.

De plus, la modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir décrit au mieux les résultats, confirmant une rétention essentiellement en monocouche sur une surface énergétiquement homogène.

En somme, l'ensemble de ces résultats confirme la faisabilité technique, la simplicité de mise en œuvre et l'efficacité élevée de ce procédé. *Araucaria heterophylla* se positionne ainsi comme une alternative écologique, performante et viable face aux adsorbants commerciaux coûteux.

Au-delà de ces conclusions prometteuses, ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour la protection des ressources en eau. Des investigations complémentaires pourraient être envisagées afin d'améliorer davantage les capacités adsorbantes du matériau par des modifications physiques ou chimiques (activations).