

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA
FACULTE 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

Suivi expérimental de l'élimination des polluants
organiques aqueux par le processus de sorption

Soutenu le 25/06/2023

Réalisé par : Boulezaz Housseem

Encadré par : Dr. Nassira Ferroudj

Hallaci Aya

Zeridhi Radia

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciement

*Avant tout, Nous tenons à remercier **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.*

*Un remerciement exceptionnel à notre encadrant, **Madame Ferroudj Nassira** pour sa gentillesse, ses conseils et de nous avoir guidé pas à pas dans notre travail.*

*Nos remerciement également à **M. Karim, madame Ilhem et madame Amira** de nous avoir si bien accueillis au sein du Laboratoire de Génie des procédés et aussi à tous nos enseignants du département de Génie des Procédés de université Skikda **20 Août 1955.***

Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude aux membres de jury avior accepté de jugé et évaluer travail.

Enfin, grands merci à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés. Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qu'ont collaborés de près ou de loin à la réalisation de ce projet.



DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mon cher père qui m'a aider et qui a beaucoup souhaité me voir réussir et qui m'a soutenu

A ma chère mère qui m'a donnée toute l'affection pour que je puisse continue et réalisé mes rêves

*A mon cher ami **Salim Bouchehit** à qui je dois tout le Respect pour sa disponibilité et son aide tout au long de la Réalisation ce travail*

*A mes frères et sœurs **Soumia, Bouchra, Aya, Fateh et Abd el Nour***

A tout ma famille

*A mes binômes **Radia, Aya***

Houssem



DEDICACE

Je dédie ce travail aux deux personnes qui j'aime le plus dans la vie, mes très chers parents, qui m'ont tout donnée, qui ont toujours veillé à ce, que je ne manque de rien, pour leurs soutiens et leur amour

*A ma chère tante **Noura** et mon cher oncle **Zaid** pour leurs soutien et leurs aide*

*A mes très chère sœurs et frères, **wallaa, khawla, douaa , rahma et oussama***

*A mes très chères binome **Radia** et **Housseem** pour leurs compréhension et soutien moral, leurs patience et les comprendre tout au long de ce projet*

*A mes très chères amies **Basma, Rana, Aya, Djihene, Rabiha, Nardjessa (رحمها الله)** pour leurs aides et supports dans les moments Difficiles*

Aya



DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère Mère et à mon cher Père, en témoignage et en gratitude de Leurs dévouements, de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leur sacrifice illimité, leur réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation et mon instruction pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mesaffections sans limite.

A mes frère : Hamza , Rida, Fatah

A mes binôme : Housseem et Aya, pour sa entente et son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

Radia

Sommaire

Introduction général.....	1
Références bibliographiques.....	3
Chapitre I : Pollution des eaux	
I.1. L'eau	4
I.1.2 L'eau et la vie	4
I.1.3 Répartition de l'eau dans la terre (planète bleue).....	5
I.1.4 Usage de l'eau.....	6
I.1.4.1 L'usage agricole.....	7
I.1.4.2 L'usage industriel	7
I.1.4.3 L'usage domestique.....	8
I.2 Pollution des ressources en eau.....	8
I.2.1 Définition de la pollution des eaux.....	8
I.2.2 Les sources de la pollution.....	9
I.2.2.1 Origine domestique.....	9
I.2.2.2 Origine agricole.....	9
I.2.2.3 Origine industrielle.....	9
I.2.2.4 Origine naturel.....	10
I.2.3 Les types de pollution.....	10
I.2.3.1 Pollution physique.....	10
I.2.3.2 Pollution chimique.....	11
I.2.3.3 Pollution organique.....	11
I.2.3.4 Pollution biologique.....	11
I.2.4 Principaux polluant	12
I.2.4.1 Métaux lourds.....	12
I.2.4.2 Hydrocarbures.....	12
I.2.4.3 Pesticides.....	12
I.2.5 Impacte de la pollution.....	12
I.2.5.1 Impacte de pollution sur l'environnement.....	12

I.2.5.2 Impacte de la pollution sur la santé humaine.....	13
I.2.5.2 Impacte de la pollution sur l'économique.....	14
I.1.6 Mode de pollution.....	14
I.2.6.1 Pollution ponctuelle.....	14
I.2.6.2 Pollution diffuse	14
I.3 Colorants.....	15
I.3.1 Définition d'un colorant.....	15
I.3.2 Classification des colorants.....	15
I.3.2.1 Classification chimique.....	15
a. <i>Colorant azoïques</i>	15
b. <i>Colorant anthraquinoniques</i>	16
c. <i>Colorant xanthines</i>	16
I.3.2.2 Classification tinctoriale	17
a. <i>Colorant acides ou anioniques</i>	17
b. <i>Colorant basiques ou cationiques</i>	17
c. <i>Colorant complexe métalliques</i>	17
I.3.3 Utilisation des colorants.....	17
I.3.4 Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	18
I.3.4.1 Impact sur l'environnement.....	18
I.3.4.2 Impact sur la santé	18
I.4 Législation et contrôle de pollution en Algérie.....	18
Références bibliographiques.....	20

Chapitre II : Techniques de traitement des eaux (procèdes d'adsorption)

II.1 Techniques de Traitement des eaux.....	22
II.1.1 Objectif du traitement.....	22
II.1.2 Technologies du traitement des eaux	22
II.1.3 Procèdes du traitement.....	22
II.1.3.1 Procèdes physique.....	22
II.1.3.1.1 <i>Filtration membranaire</i>	22

II.1.3.1.2	<i>Coagulation – Flocculation</i>	23
II.1.3.1.3	<i>Filtration sur sable</i>	24
II.1.3.3	Procédés chimique.....	25
II.1.3.3.1	<i>Procédé d’oxydation classique</i>	25
II.1.3.3.2	<i>Procédé d’oxydation avancée</i>	25
II.2	Procédé d’adsorption.....	28
II.2.1	Principe d’adsorption.....	28
II.2.2	Les type d’adsorption.....	28
II.2.2.1	Adsorption physique ou physisorption.....	28
II.2.2.2	Adsorption chimique ou chimisorption.....	29
II.2.3	Description du mécanisme d’adsorption.....	29
II.2.4	Principaux Adsorbant.....	30
II.2.4.1	Charbon actif.....	30
II.2.4.2	Argiles	31
II.2.4.3	Alumines Actives.....	32
II.2.4.4	Gels de silice.....	32
II.2.5	Les Isothermes d’adsorption.....	33
II.2.6	Modélisation des isothermes d’adsorption.....	33
II.2.6.1	L’isotherme Freundlich.....	33
II.2.6.2	L’isotherme Langmuir.....	34
II.2.7	Facteurs influençant l’équilibre d’adsorption.....	35
II.2.7.1	surface spécifique.....	35
II.2.7.2	pH.....	35
II.2.7.3	concentration	36
II.2.7.4	Température	36
II.2.8	Cinétique d’adsorption.....	36
II.2.8.1	Modèle de pseudo premier ordre.....	36
II.2.8.2	Modèle de pseudo second ordre.....	36
II.2.9	Domaine et application d’adsorption	37

Références bibliographiques	38
-----------------------------------	----

Chapitre III : Matériels et produits

III.1 Colorants étudié.....	41
III.1.1 Crystal Violet (CV).....	41
III.1.2 Rouge Congo (RC)	43
III.2 Méthodologie expérimental	44
III.2.1 Préparation des solutions	44
III.2.2 Etablissement des courbes d'étalonnages.....	44
III.3 Méthodes d'analyse.....	45
III.3.1 pH mètre.....	45
III.3.2 Spectroscopie UV-visible.....	46
III.3.3Centrifugeuse.....	58
III.4 Calcule de la quantité adsorbée « méthode du reste »	49
III.5 Rendement.....	49

Chapitre IV : Étude expérimentale de élimination

Colorants sur un matériau adsorbant

IV.1 Introduction.....	51
IV.2 Détermination du temps de contact.....	51
IV.3 Etablissement de l'isotherme d'adsorption.....	53
IV.4 Effet de paramètres expérimentaux	54
IV.4.1 Effet du la dose d'adsorption.....	54
IV.4.2 Influence du pH.....	55
IV.4.3 Influence de concentration initiale de colorant.....	57
IV.5 Application des modèles d'adsorption en mode statique.....	57
IV.5.1 Isothermes de Langmuir	58
IV.5.2 Isothermes de Freundlich.....	58
IV.6 Modélisation des cinétiques d'adsorption	59
IV.6.1 Modèle cinétique du pseudo –premier ordre.....	59
IV.6.1 Modèle cinétique du pseudo –second ordre.....	60

IV.7 Conclusion.....	61
Conclusion générale.....	62

Liste de figures

N°	Titer de figure	Page
Chapitre I : la pollution de l'eau		
Figure I.01	Cycle de l'eau dans la nature	5
Figure I.02	Répartition de l'eau dans le monde	6
Figure I.03	Usage de l'eau en agriculture dans le monde	7
Figure I.04	Usage de l'eau dans l'industrie dans le monde	7
Figure I.05	Usage domestique de l'eau dans le monde	8
Figure I.06	Photo représente la pollution de l'eau	8
Figure I.07	Structure chimiques des colorants azoïques	16
Figure I.08	Structure chimiques de colorantes anthraquinones	16
Figure I.09	Structure chimiques des colorants xanthènes	16
Chapitre II: Technique de traitement des eaux (procédés d'adsorption)		
Figure II.01	Classification des procédés barométriques membranaires selon la taille de séparation	23
Figure II.02	Phénomène d'adsorption physique.	28
Figure II.03	Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique	28
Figure II.04	Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif	30
Figure II.05	Structure du charbon actif	31
Figure II.06	Différentes formes de charbon actif	31
Figure II.07	Billes d'alumines activées (Activated Alumina site web 2020)	32
Figure II.08	Exemple d'échantillons Gel de silice	33
Figure II.09	Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	36
Chapitre III : Matériels et produits		
Figure III.01	Structure chimique du Crystal Violet (CV)	42
Figure III.02	Structure chimique du Rouge Congo (RC)	43
Figure III.03	Courbe d'étalonnage Crystal Violet ($\lambda = 587 \text{ nm}$)	44
Figure III.04	Courbe d'étalonnage de Rouge Congo ($\lambda = 498 \text{ nm}$)	45
Figure III.05	Photographie du pH mètre	46
Figure III.06	Photographie du Spectrophotomètre UV-visible	47
Figure III.07	Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus)	48
Figure III.08	Photographie de la Centrifugeuse	48

Chapitre IV:Etude expérimentale de la rétention de deux colorants sur un matériau adsorbant		
Figure IV.01	a) Effet de temps de contact sur la rétention RC sur adsorbant, b) Effet de temps de contact sur le rendement RC sur adsorbant	52
Figure IV.02	a) Effet du temps de contact sur la rétention de CV, b) Effet du temps de contact sur la rétention de CV	52
Figure IV.03	a) Les isothermes d'adsorption du RC sur le matériau a sorption, b) Les isothermes d'adsorption du CV sur le matériau a sorption	53
Figure IV.04	a) Effet de la dose d'adsorption sur la capacité d'adsorption de RC, b) Effet de la dose d'adsorption sue le rendement de RC	54
Figure IV.05	a) Effet de la dose d'adsorption sur la capacité d'adsorption de CV, b) Effet de la dose d'adsorption sur le rendement de CV	55
Figure IV.06	a) Effet du pH sur la capacité d'adsorption de RC, b) Effet du pH sur le rendement de RC	56
Figure IV.07	a) Effet du pH sur la capacité d'adsorption de CV, b) Effet du pH sur le rendement de CV	56
Figure IV.08	a) Influence de la concentration initiale de colorant RC sur la capacité d'adsorption, b) Influence de la concentration initiale sur rendement de rétention de colorant RC	57
Figure IV.09	a) Isotherme de Langmuir pour Rouge Congo (RC), b) Isotherme de Freundlich pour Rouge Congo (RC)	58
Figure IV.10	a) Application du modèle du pseudo-premier ordre pour RC, b) Application du modèle du pseudo-premier ordre pour CV	60
Figure IV.11	a) Application du modèle du pseudo-second ordre pour RC, b) Application du modèle du pseudo-second ordre pour CV	60

Liste de tableaux

N°	Titre de tableaux	Page
Chapitre I : pollution de l'eau		
Tableaux I.01	Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise	15
Chapitre II: Techniques de traitement des eaux (procédés d'adsorption)		
Tableaux II.01	Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique	29
Chapitre III : Matériels et produits		
Tableaux III.01	Les matériels et les produits Utilise	41
Tableaux III.02	Propriétés physico-chimiques de la Crystal Violet (CV)	42
Tableaux III.03	Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo(RC)	43
Chapitre IV: Etude expérimentale de la rétention de deux colorants sur un matériau adsorbant		
Tableaux IV.01	Paramètres d'adsorption déduit de modèle de Langmuir et Freundlich	59
Tableaux IV.02	Paramètres cinétiques de l'adsorption de la fuchsine sur le RC et CV	61

Nomenclature

ONU : L'Organisation des Nations Unis

FAO: Food and Agriculture Organisation

MES: Matières en suspension

ANRH: l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques

ANPE: Agence Nationale pour la Protection de l'Environnement

DCO : demande chimique en oxygène

COV : Composés Organiques Volatiles

RO : Rouge Congo

CV: Crystal Violet

A : Absorbance

C₀ : Concentration initial de pollution (mg/l)

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l)

V : Volume de solution (l)

m : Masse d'adsorbant (g)

Q : Capacité d'adsorption (mg/g)

K_l : Constante de Langmuir

K_f: Canstant Freundlich

1/n: Caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné

R : Rendement

q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g)

R² : Coefficients de corrélation

(Eq.II.1) : Procédé Fenton ($\text{Fe}_2^+/\text{H}_2\text{O}_2$)

(Eq.II.2): Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

(Eq.II.3) : Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV- H_2O_2).

(Eq.II.04): L'isotherme Freundlich

(Eq.II.07) : L'isotherme Langmuir

(Eq.II.08) : Modèle de Pseudo premier ordre

(Eq.II.10) :Modèle de pseudo second ordre

Introduction

Générale

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [1].

La contamination des ressources en eau est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants [2]. Ces colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales [3]. La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution [2].

La technique de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. En effet, les procédés mise en œuvre dans les installations Conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes physico-chimiques, tels que l'adsorption, précipitation, filtrations membranaire, coagulations floculation ou les procédés d'oxydation [4]. Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue de réduire la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable. L'adsorption est un procédé de transfère de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composé organique ou inorganique et une phase solide : l'adsorbant. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface développée ou surface spécifique matériau [4].

Les charbons actifs, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, présentent de nombreux avantages, ils permettent l'élimination d'une large gamme de polluants dans différents types de colorants, mais aussi d'autre polluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les détergents etc. Ainsi, au cours des récentes décennies, la recherche des matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité

Introduction générale

Comparable à celle des charbons actifs comme le gel de silice, les zéolithes, les algues, la chitine, le chatoyante et les matériaux argileux (bentonite, Kaolinite...) [4].

Ce travail a pour but d'étudier l'élimination de deux colorants anioniques Rouge Congo (RC) et Crystal Violet (CV) sur un charbon actif préparé à partir un déchet végétal. Afin d'évaluer l'efficacité du matériau adsorbant, qui peut être appliqué dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Ce manuscrit comporte 4 chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique sur la présentation de l'eau, usage de l'eau, Cycle de l'eau, y compris la pollution de l'eau, ses origine, les type de pollution, généralité sur les colorants, leurs classifications, leurs effets sur la santé et leurs effets environnementaux.

Le deuxième chapitre est consacré les technique de traitement des eaux, la procédés d'adsorption, ses types, ainsi que les principaux adsorbants et les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.

Le troisième chapitre décrit les matériels, produits et les méthodes expérimentale ayants permis la réalisation pratique de cette étude.

L'étude expérimentale de l'adsorption de deux colorants Rouge Congo (RC) et Crystal Violet (CV) sur le matériau adsorbant (charbon actif) fera l'objet du quatrième chapitre. Nous avons étudié l'effet de certains paramètres opératoires tels que : le pH, la masse de l'adsorbant, et la concentration du colorant, Ainsi que les isothermes d'adsorption et nous terminons par une conclusion générale.

Références bibliographique

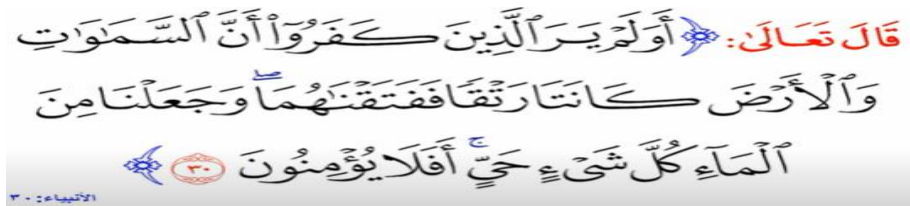
- [1] Z. Dahmane, K. Soulaf. (2018). Etude Réention des colorants textiles par adsorption sur charbons actifs élaborés à partir de la luffa, Mémoire de master, Université de Blida 1
- [2] B. Oussama, L. Ridha. (2020). Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par bio-adsorbant, Mémoire master, Université KASDI-MERBAH Ouargla
- [3] S. khedidja, k. Lwiza. (2016). Etude Traitement des eaux usées sur un biomatériau, Mémoire de master, Université Yahia Fares de Médéa
- [4] ILHA.U. (2006). Kinetics of the adsorption of rective dyes by chitosane. Dyes Pigments (70, 76, 83)

Chapitre I :

Pollution des eaux

I.1. L'eau

I.1.1 L'eau et la vie



L'eau est essentielle à la vie : il s'agit d'une ressource vitale pour l'humanité et le reste du monde vivant. Nos rivières, lacs, eaux côtières et marines, ainsi que nos eaux souterraines, sont de précieuses ressources que nous devons protéger.

La pollution et la rareté de l'eau menacent la santé et la qualité de vie de l'homme. Or, des préoccupations écologiques plus larges entrent également en ligne de compte. Le libre écoulement des eaux, inaltéré par la pollution, est important pour soutenir les écosystèmes dépendant de l'eau [1].

Une pénurie d'eau de qualité nuit aux environnements aquatiques, terrestres et à ceux des zones humides en exerçant une pression supplémentaire sur la faune et la flore, qui subissent déjà les conséquences de l'urbanisation et du changement climatique [2].

I.1.2 Cycle de l'eau

L'eau est la seule molécule à être présente sous trois états sur la terre : solide, liquide et gazeuse. L'eau peut changer d'état sans intervention humaine.

Ces changements d'états dépendent essentiellement de la température et de la pression mais aussi des composés chimiques présents dans l'atmosphère. La circulation de l'eau au sein des différents compartiments terrestres est décrit par son cycle biogéochimique [3].

Le cycle de l'eau se fait par les étapes suivant :

➤ **Evaporation :**

L'action du soleil, une partie de l'eau de mer s'évapore pour former des nuages. Avec les vents, ces nuages arrivent au-dessus des continents où ils s'ajoutent à ceux déjà formés. [4]

➤ **Précipitation :**

Lorsqu'il pleut, qu'il neige ou qu'il grêle sur ces mêmes continents, une partie de l'eau de ces précipitations repart plus ou moins rapidement dans l'atmosphère, soit en s'évaporent directement, soit du fait de la transpiration des végétaux et des animaux.

➤ **Ruissellement :**

Une deuxième partie, en ruisselant sur le sol, rejoint assez vite les rivières et les fleuves puis la mer.

➤ **Infiltration :**

Quant au reste, il s'infiltré dans le sol et est stocké en partie dans des nappes. Cette eau finira aussi par retourner à la mer, à beaucoup plus longue, voire très longue, échéance, par le biais des cours d'eau que ces nappes alimentent. C'est ce mouvement perpétuel de l'eau sous tous ses états qu'on appelle le grand cycle de l'eau.

$$\text{Précipitations} = \text{Ruissellement} + \text{Evaporation} + \text{Infiltration}$$

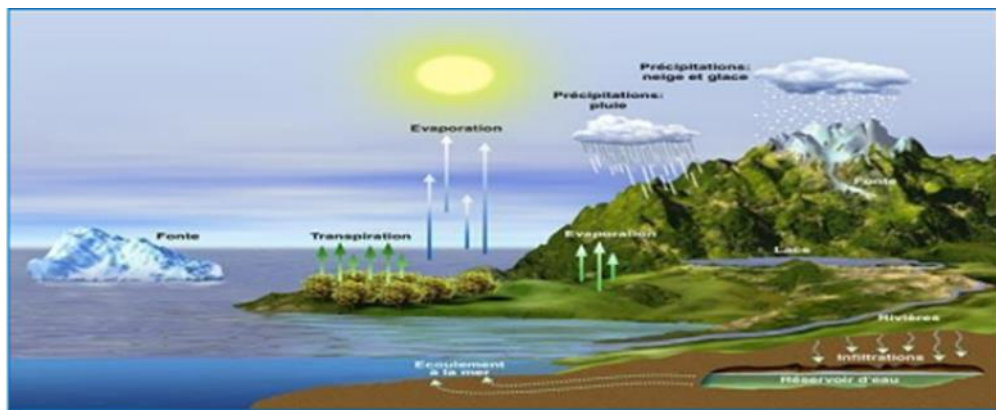


Figure I.01 : Cycle de l'eau dans la nature

I.1.3 Répartition de L'eau dans la terre (planète bleue)

La majorité d'eau est salée, elle se trouve dans les océans et les mers (97,2 %).

L'eau douce est répartie entre les glaciers, les nappes souterraines, les lacs, les cours d'eau et l'atmosphère, sous forme de vapeur.

Bien que seulement 2% d'eau douce est disponible pour la boisson, l'irrigation et presque la moitié des humains manquent d'accès à un approvisionnement suffisant d'eau potable [5].

Le volume approximatif de l'eau de la Terre (toutes les réserves d'eau du monde) est de 1 360 000 000 km³. Dans ce volume :

- 1 320 000 000 km³ (97,2 %) se trouvent dans les océans.
- 25 000 000 km³ (1,8 %) se trouvent dans les glaciers et les calottes glaciaires.
- 13 000 000 km³ (0,9 %) sont des eaux souterraines.

- 250 000 km³ (0,02 %) sous forme d'eau douce dans les lacs, les mers intérieures et les fleuves.
- 13 000 km³ (0,001 %) sous forme de vapeur d'eau atmosphérique à un moment donné.

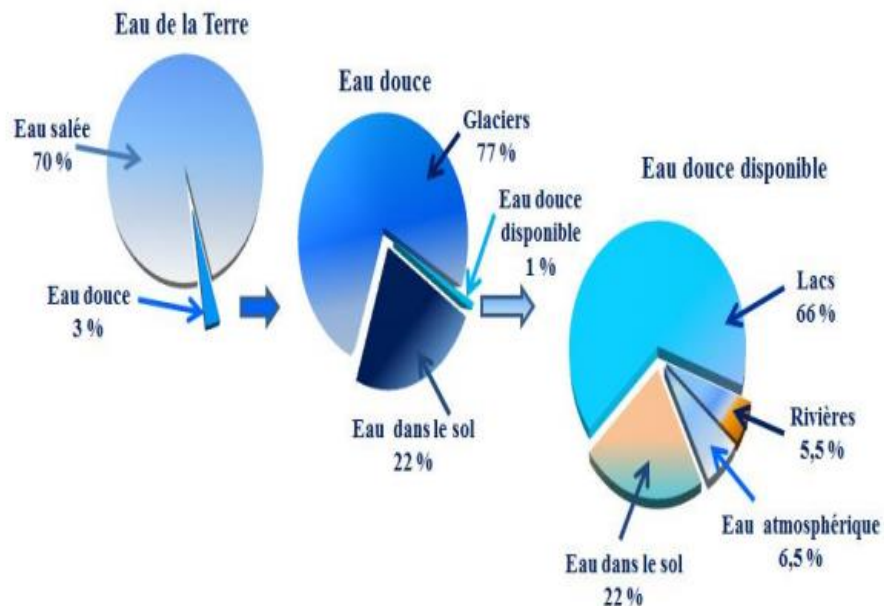


Figure I.02 : Répartition de l'eau dans le monde 2012

I.1.4 Usage de l'eau

I.1.4.1 L'usage agricole

Les ressources hydriques représentent le cheval de bataille du secteur primaire. Indispensable aussi bien à l'arrosage de champs qu'à l'élevage d'animaux, la sécurité alimentaire reste fonction de cette variable. La surface totale cultivée dans le monde est d'environ 1500 millions d'hectares, dont 800 millions d'hectares en pays en voie de développement et 700 millions d'hectares en pays industrialisés [26]. Sur cette surface totale cultivée environ 280 millions d'hectares sont irrigables, et représente environ qu'il y avait depuis quarante ans. [27]

Cette irrigation permet d'augmenter les rendements agricoles et diminuer l'impact des aléas ou des déficiences climatiques.

L'Organisation des Nations Unies (ONU) et la Food and Agriculture Organisation (FAO) prévoient d'augmenter la surface des terres irriguées de 250 millions d'hectares à 330 millions d'hectares en 2025 en raison de leur insuffisance.

Au niveau de l'agriculture, les cultures fortement consommatrices d'eau peuvent exercer une grande pression sur les capacités en ressources hydriques.



Figure I.03 : Usage de l'eau en agriculture dans le monde

I.1.4.2 L'usage industriel

Présente dans les différents stades de la chaîne de fabrication. L'eau représente une des matières qui rentrent dans la composition d'un produit comme les besoins et les produits laitiers. Elle est présente aussi dans le processus de fabrication, aussi bien comme élément de refroidissement et comme solvant dans l'entraînement des déchets. L'eau sert à arroser et rincer, cuire, à tempérer, le textiles, les peaux, et les pâtes à papiers. Elle sert également comme produit principal dans les centrales nucléaires, l'eau sous pression est utilisée pour refroidir le cœur des réacteurs. Le volume d'eau demandé par un pays pour son industrie dépend fortement de son degré d'industrialisation.

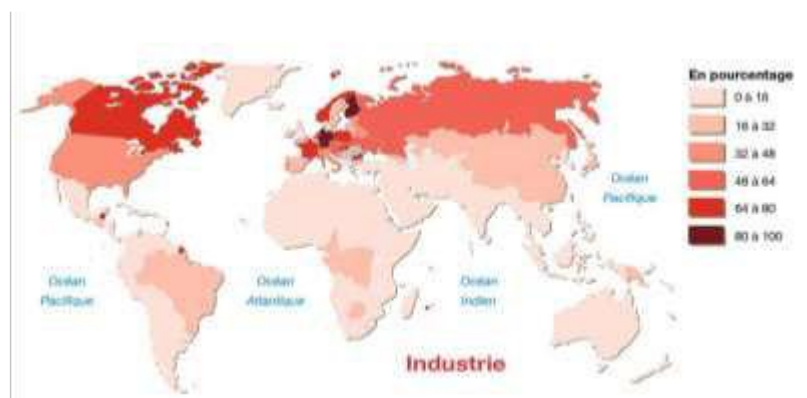


Figure I.04 : Usage de l'eau dans l'industrie dans le monde

I.1.4.3 L'usage domestique

L'eau est omniprésente dans nos foyers. Les ménages représentent les deuxièmes plus gros consommateurs d'eau douce après l'agriculture, contrairement à cette dernière l'usage de l'eau chez les ménages a plus que doublé en l'espace de 25 ans.

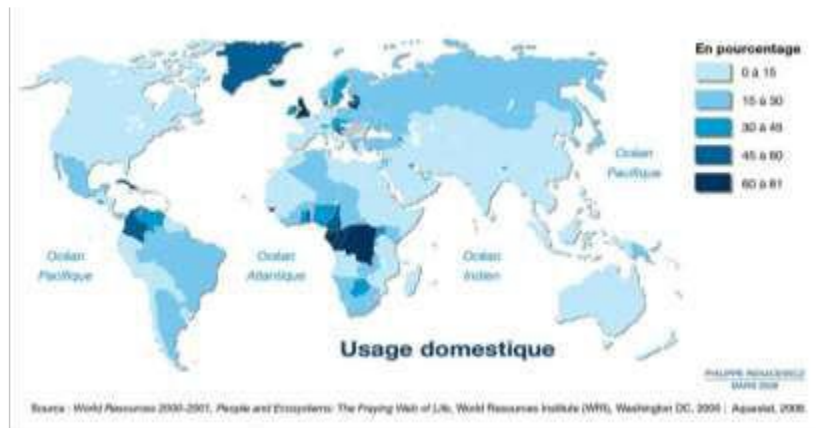


Figure I.05 : Usage domestique de l'eau dans le monde

I.2 Pollution des ressources en eau

I.2.1 Définition de la pollution des eaux

Le terme pollution désigne l'ensemble des rejets des composés toxiques que l'homme a libéré dans la biosphère. La définition de la pollution est donc très large et elle permet de comprendre aussi bien des polluants d'origine naturelle que des polluants liés à l'activité humaine.



Figure I.06 : Photos représente la pollution de l'eau

I.2.2 Les sources de la pollution

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous Les trois états : Solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. [9].

I.2.2.1 Origine domestique et urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les trois quart des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères).

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun.

I.2.2.2 Origine agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [6]

Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

I.2.2.3 Origine industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc.

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...), physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la Sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne

alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l [6].

I.2.2.4 Origine naturel

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide Carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts Amazoniennes [6].

I.2.3 Types de pollution

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville, ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [6].

I.2.3.1 Pollution physique

La pollution physique est due essentiellement aux substances en suspension (matières solides).

Elle peut englober également plusieurs autres aspects : couleur, transparence, pH dont on peut citer :

- Les matières en suspension désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la troublent.
- Les matières colorantes modifiant la transparence du milieu.
- La pollution thermique due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement des installations industrielles diverses.
- Les acides et les alcalins déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles.

• Les risques nucléaires résultent des accidents divers ou des rejets des centrales nucléaires, ou dans le pire des cas, à partir d'une explosion nucléaire. Ces polluants sont notamment une série d'éléments et des composés radioactifs y compris les éléments dérivés de l'uranium, le plutonium, le césium, et l'iode [7].

I.2.3.2 Pollution chimique

Les industries chimiques continuent à synthétiser des milliers des substances chaque année. Plusieurs de ces produits sont spécifiquement conçus pour être toxiques et persistants.

Cependant, les contaminants les plus nuisibles à la santé sont les produits chimiques d'origines naturelles qui se trouvent habituellement dans les eaux **souterraines** [7].

Un autre ensemble qui regroupe : l'azote organique et ammoniacal, le phosphore et les composés organo-halogénés. Les sels minéraux et les hydrocarbures aromatiques a faible poids moléculaires... a des concentrations moins de 30 kg/l.

I.2.3.3 Pollution organique

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux, certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux.

Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les microorganismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [6].

I.2.3.4 Pollution biologique

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète : les Contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable ; par

Conséquence l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes [8].

Les bactéries présentes dans la matière organique peuvent avoir des effets néfastes sur la Santé humaine et animale. Telles que les streptocoques *Cryptosporidium*, *Escherichia coli* O157, etc.

En outre la pollution virale de la biosphère peut aussi avoir des effets dévastateurs et selon les estimations, il y en a dix fois plus de virus sur la Terre que l'ensemble des cellules vivantes. [8]

I.2.4 Principaux polluant

I.2.4.1 Métaux lourds

Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : Mercure, Plomb, Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt, Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure [9].

Les métaux lourds sont particulièrement surveillés car les maladies qu'ils déclenchent sont très souvent fatales du fait de la concentration des substances à travers les différents maillons de la chaîne biologique [10].

I.2.4.2 hydrocarbures

La pollution par les hydrocarbures appartient à la catégorie des pollutions chimiques. Elle intéresse d'abord et surtout, les mers, résultant du rejet des résidus pétrolier en haute mer aussi bien que dans les ports et les estuaires. Sur les eaux de surfaces, les hydrocarbures créent des taches d'aspect désagréable, formant un film qui empêche la réoxygénation naturelle de l'eau et compromet le pouvoir autoépurant du milieu [11].

I.2.4.3 Pesticides

Présents naturellement dans l'eau en faible quantité, les sels minéraux (chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium) peuvent voir leur concentration s'élever à la suite de rejets industriels. Cela peut nuire à la biologie aquatique. [12].

I.2.5 Impact de la pollution

I.2.5.1 Impact de la pollution sûr l'environnement

L'incidence des rejets sur notre environnement peut s'apprécier au regard des élévations de températures, des modifications du pH, des consommations d'oxygène du milieu ainsi

que des effets spécifiques inhérents à chaque polluant. Ceci conduit à la modification de l'équilibre des écosystèmes, on distingue. [13].

• **Diminution de la teneur en oxygène dissout**

La diminution du taux d'oxygène dissout accélère les mouvements respiratoires chez les poissons et favorise ainsi la pénétration des toxiques éventuellement présents dans l'eau. En outre, certains polluants perturbent gravement la respiration des poissons et peuvent provoquer aussi leurs morts.

• **Prolifération d'algues**

Ce phénomène est dû aux rejets excessifs de phosphate, d'azote, de carbone et d'autres éléments minéraux, liés aux activités humaines, dont les algues se nourrissent. On observe ce phénomène dans les milieux aquatiques dont les eaux sont peu renouvelées. Cette prolifération d'algues due à l'enrichissement des eaux en substances nutritives est responsable d'une diminution de la quantité d'oxygène indispensable à la survie des autres espèces, et menace par la même occasion leur existence.

• **Modification physique du milieu récepteur**

La modification physique se traduit par une augmentation de la température, coloration de l'eau...Etc. L'ensemble de ses éléments perturbateurs prévient au milieu naturel de deux façons différentes à savoir : les rejets dans les réseaux d'égouts et les rejets diffus (lessivage des sols).

I.2.5.2 Impact de la pollution sur la santé humaine

Les maladies liées à la présence d'éléments pathogènes ou de molécules toxiques sont très répandues. Les parasitoses d'origine hydrique dominent très largement la pathologie des habitants du tiers monde :

- Paludisme (un million de décès par an, 100 à 150 millions de cas annuels dont 90% en Afrique, et 300 millions de porteurs de parasites) ;
- Filaires (maladie due à un vers injecté par des moustiques sous les climats chauds et humides) ;
- Le choléra, dû aux vibrions cholériques présent dans les eaux souillées ;
- L'hépatite A (due à un virus présent aussi dans les eaux polluées) ;
- les dysenteries d'origines parasitaires, bactériennes et virales aux conséquences qui peuvent être très grave chez le jeune enfant ;

Les métaux lourds comme le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre.....etc. Présentent la particularité de se concentrer dans la chaîne biologique. Ils ne sont pas dégradables, leur

présence est donc rémanente. Ils conduisent à des pathologies diverses en fonction de leur nature, ces pathologies peuvent être très graves, voir mortelles [14].

I.2.5.3 Impact de la pollution sûr l'économique

Il faut se rendre compte que dépolluer reste encore actuellement une activité coûteuse. Personne ne peut nier l'absolue nécessité de prendre en compte notre environnement. En France comme dans les pays développés, la plus part des collectivités et les industries prennent en charge leurs rejets.

En certaines périodes de l'année, la prolifération d'algues qui viennent s'échouer et pourrir sur les côtes de la Manche conduit à des nuisances qui perturbent fortement l'activité touristique de ces régions... Cette prolifération est attribuée aux rejets de polluants azotés et Phosphorés directs ou indirects. Le maintien de l'activité touristique implique l'élimination de ces nuisances. Ceci représente un coût et un manque à gagner important. Comme c'est souvent le cas, le secteur qui est à l'origine de la pollution n'est pas le secteur qui en subit les conséquences [14].

I.2.6 Mode de pollution

On a deux types de pollution selon la répartition géographique : pollution diffuse et ponctuelle.

I.2.6.1 Pollution ponctuelle

Une pollution ponctuelle est une pollution provenant d'un site facile à localiser, et peut être par exemple le point de rejet d'un effluent ou une zone contaminée [15].

C'est une source fixe et généralement d'émission polluantes importantes [16].

I.2.6.2 Pollution diffuse

Sont des pollutions dues non pas à des rejets ponctuels et identifiables, mais à des rejets issus de toute la surface d'un territoire et transmis à l'environnement de façon indirecte. Les sources diffuses se caractérisent par des apports de substances émises par des sources mobiles, des sources couvrant de larges étendues ou un grand nombre de sources de pollution d'émission faible. Les pollutions par des sources ponctuelles sont souvent plus faciles à localiser, alors que les émissions polluantes provenant de sources diffuses sont difficiles à recenser, à mesurer et donc à contrôler [16].

I.3 Colorants

I.3.1 Définition d'un colorant

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur). [17].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le (Tableau I.1) [18].

Tableau I.01 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observe (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

I.3.2 Classification des colorants

I.3.2.1 Classification chimique

a. Colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophore azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïque qui comporte plus de 1000 produits

commercialisés et représente 50% environ de la production mondiale de colorants. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [19].

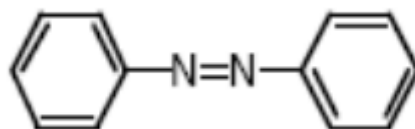


Figure I.07 : Structure chimiques des colorants azoïques.

b. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène, montre que le chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri-acétate de cellulose.

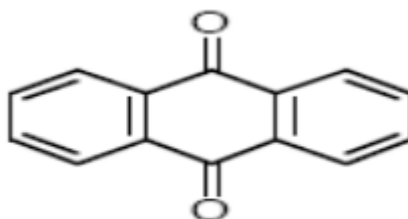


Figure I.08 : Structure chimiques de colorantes anthraquinones.

c. Colorants xanthène

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [20].

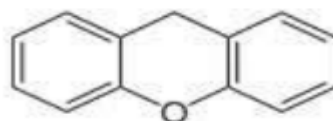


Figure I.9 : Structure chimiques des colorants xanthènes

I.3.2.2 Classification tinctoriale

a. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [21].

b. Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [21].

Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

c. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [21].

I.3.3 Utilisation des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc....).

- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [22].

I.3.4 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

I.3.4.1 Impact sur l'environnement

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

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willamette et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. [23].

I.3.4.2 Impact sur la santé

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être :

- Mutagènes.
- Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale. [24].

I.4 Législation et contrôle de pollution en Algérie

En Algérie, les oueds sont devenus des dépotoirs, ils reçoivent toutes sortes de rejets liquides et solides. Ceci a eu pour conséquence une dégradation de la qualité des eaux, constituant un vrai danger pour la population.

Les différentes pollutions observées, notamment par le biais des maladies hydriques, tel que le choléra, and montrent une augmentation du taux de salinité de l'eau du fait de l'évaporation intense. Le développement socio-économique et l'urbanisation rapide ont un impact néfaste sur la qualité des ressources en eau. De nombreux cas de pollution métallique d'origine industrielle et urbaine ont été observés en l'occurrence au niveau des barrages, des eaux souterraines et des cours d'eau. Ces derniers sont l'exutoire de rejets extrêmement polluants. Un réseau de surveillance de la pollution a été réalisé au niveau d'une cinquantaine de stations à travers le pays, mais elles sont désignées seulement pour les eaux superficielles. Le contrôle de la pollution est effectué par l'analyse d'une trentaine de paramètres physico-chimiques et bactériologiques, malheureusement ce contrôle n'est pas permanent. Par ailleurs, il est à noter le manque de coordination entre les différents laboratoires et les administrations chargées de la surveillance de la pollution. A titre d'exemple, les services du Ministère de la Santé ne collaborent pas avec les services des communes qui ont la même responsabilité. Il en est de même entre l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) et l'ex. Agence Nationale pour la Protection de l'Environnement ANPE.

On note également une certaine mauvaise coordination entre les diverses administrations de l'eau. Il faut souligner que le contrôle des unités industrielles est presque absent, car les normes de rejet ne sont pas définies, ni les taxes à prélever des industriels qui déversent leurs déchets pollués.

Dans ce sens, la loi gouvernementale N°83-03-1983 précise les principes généraux de la gestion et de la protection de l'environnement, notamment ceux qui concernent les ressources hydriques. Cette dernière a été renforcée par l'adoption de la loi portant sur le code des eaux (loi N° 83-17, 1983 modifiée par la loi n°96-13, 1996 suite par la loi n°5-12, 2005) qui interdit à l'intérieur des périmètres de protection toute activité, rejet ou dépôt susceptible d'altérer la qualité des eaux

A partir de 2000, un dispositif juridique dans le domaine de l'environnement est venu renforcer les précédentes lois. Parmi ces textes de lois promulguées, on cite la loi N° 03-10, 2003 qui détaille les principes du nouveau droit de l'environnement adopté au niveau international, parmi lesquels celui de la non dégradation des ressources hydriques [25].

Références bibliographiques

- [1] BRASILIA. (2013). Manuel Pratique D'analyse De L'eau. Fondation Nationale de la Santé, 4ème édition. FUNASA Brésil. p 150
- [2] CE. (2011). Commission Européenne. L'eau, une ressource pour la vie, Comment la directive-cadre sur l'eau contribue à protéger les ressources de l'Europe Luxembourg : Office des publications de l'Union européenne p 25
- [3] HUGONIN, P. (2011). Introduction aux thématiques de l'eau © ISE, UNIGE, p 2
- [4] BOEGLIN, J. C. (1991). Contrôle des eaux douces et de consommation humaine. Article. Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite, « Environnement Industriel », Colmar. p 24 ; VILAGINES, R. (2003). Eau, environnement et santé publique. Introduction à l'hydrologie. 2eme Edition : Tec et Doc. Lavoisier. p (3- 187)
- [5] MDDEFP. (2013). Ministère du développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Pares, Guide pour l'évaluation de la qualité bactériologique de l'eau en lac, Québec. Direction du suivi de l'état de l'environnement
- [6] Olivier Atteia. (2005). Chimie et pollution des eaux souterraines ; tec et doc Lavoisier
- [7] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE. (2001). indicateurs environnementaux pour l'agriculture volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre
- [8] Joel Graindorge, Eic Landot. (2007). La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités Territorial Editions
- [9] M.Karima. (2014). Etude de La pollution maritime par les métaux lourds (Pb, Zn) dans la COTE DE JIJEL. Mémoire de Master. Université Constantine 1
- [10] MG. Miquel. (2000). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France.
- [11] René Colas. (1977). Que sais-je ? La pollution des eaux. Presses Universitaires de France. quatrième édition. p 14
- [12] B.Lakhdari. (2008). Etude de la pollution chimique des eaux souterraines (cas des Nitrates) de la nappe phréatique de la cuvette de Ouargla, Mémoire d'ingénieur, université d'Ouargla
- [13] Pesson p. (1976). pollution des eaux continentales, Édition bordas, paris.p 285
- [14] MolittaR. (2009). le traitement des déchets.Éditions Tec & Doc – Lavoisier. p 712

- [15] P.Clément. (2011). Synthèse des connaissances sur l'origine et la disponibilité du cadmium dans les eaux continentales, Synthèse documentaire. p (6, 7)
- [16] Bouchelaghem. (2012). Contribution à l'étude de l'impact d'un engrais couramment utilisé en Algérie (NPK) sur la croissance, le métabolisme et le développement racinaire d'un modèle végétal : blé dur (*Triticum durum* Desf), Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba. p (4, 5)
- [17] Majault J. (1961). Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles
- [18] Medkhel Abdallah. (2018). Adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued. p (4, 5, 12, 27, 28)
- [19] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU (2003). QUEBEC, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec
- [20] ATTOUTI. (2013). S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse de Doctorat en Science
- [21] RAY-CASTRO, C ; LODEIRO, P. (2003). Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. *Entour. Scien. Technol.* 37, P (5159-5167)
- [22] A.SOUMIA. (2015/2016). ADSORPTION DU COLORANT JAUNE D'ALIZARINE SUR DIFFERENTS BIOMATERIAUX, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, p (9, 24, 25, 27)
- [23] B.Nour. (2014). Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, p (7, 9, 12, 13, 17)
- [24] G.DJIHED. (2016). Elimination des colorants bleu de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau, mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum el bouaghi), p (8, 18, 19)
- [25] Hazzab A. (2011). Natural mineral waters and spring waters in Algeria. *C. R. Geoscience.* 343, 20-31
- [26] Rapport FAO (1998), « Situation alimentaire et perspectives de récolte en Afrique subsaharienne », ROM.
- [27] GEOEGES D, LIRRICO X, (2002), « Automatique pour la gestion des ressources en eau », Edition Lavoisier, Paris .p17-18.

Chapitre II :
Techniques de
traitement des eaux
(procédés
d'adsorption)

II.1 Techniques de Traitement des eaux**II.1.1 Objectif du traitement**

Le traitement doit être ajusté à la composition chimique de l'eau captée. Il varie donc d'un site à l'autre. Si, pour certaines eaux, un traitement partiel ou simple tel que la filtration rapide et la désinfection des eaux suffit, d'autres nécessitent un traitement complet plus ou moins complexe, voire des traitements spécifiques afin d'éliminer les polluants particuliers [1]

Ceux-ci peuvent être répartis en deux groupes :

1. la santé publique, qui implique que l'eau distribuée ne doit apporter aux consommateurs ni substances toxiques (organiques ou minérales), ni organismes pathogènes. Elle doit donc répondre aux normes physico-chimiques et bactériologiques. [1]
2. la protection du réseau de distribution, et aussi des installations des usagers (robinetterie, chauffe-eau...) contre l'entartrage et/ou corrosion. Dans tous les pays, ces objectifs se traduisent par une réglementation officielle. Cette dernière est fonction de critères de santé publique, du degré de développement du pays considéré et des progrès de la technologie. [1]

II.1.2 Technologies du traitement des eaux

Les méthodes utilisées et les filières de traitement définies dépendent de l'origine des eaux à traiter et de l'objectif du traitement lié à la qualité du milieu récepteur. Les principales techniques mises en œuvre en traitement des eaux sont de nature physique, chimique, physico-chimique ou biologique.

II.1.3 Procédés du traitement**II.1.3.1 Procèdes physique****II.1.3.1.1 Filtration membranaire**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nano- filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [2].

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [2]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.



Figure II.01 : Classification des procédés barométriques membranaires selon la taille de séparation

II.1.3.1.2 Coagulation-Floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [3]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en

fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

II.1.3.1.3 Filtration sur sable

Elle contribue à l'élimination des particules en suspension de certains parasites et des précipités de fer, aluminium et manganèse ainsi qu'à une réduction de la matière organique.

Filtration rapide : C'est la technique la plus répandue. Elle sera d'autant plus efficace que les grains de sable seront fins. On distingue le filtre monocouche (sable) du filtre bicouche (sable anthracite ou charbon actif) qui retient davantage les particules en suspension. La filtration sur lit de sable est efficace et simple. C'est pourquoi elle s'est imposée, en raison des énormes volumes d'eau à filtrer.

Filtration biologique lente : Elle nécessite l'usage d'une couche de sable très fin. L'écoulement est alors suffisamment lent pour permettre le développement d'un bio-film (algues, bactéries) à la surface du sable. L'activité épuratrice de ce bio-film permet la dégradation partielle de la matière organique, des bactéries, ainsi que des virus et parasites.

II.1.3.2 Procédés chimique

II.1.3.2.1 Procédés d'oxydation classiques

Ces procédés sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :

- **Post-chloration (Cl₂) :** En raison de la présence occasionnelle de germes (Entérocoques, Escherichia Colis) l'injection d'hypochlorite de sodium existante sera conservée pour assurer ainsi une désinfection de l'eau distribuée dans le réseau ;

La désinfection vise à tuer ou inactiver les germes pathogènes, qui peuvent se trouver dans l'eau, susceptibles de causer des maladies infectieuses chez l'homme. Cette désinfection à l'eau de javel sera asservie au débit entrant.

La stérilisation est obtenue par un traitement chimique. Les réactifs utilisés ont été le chlore et certains composés chlorés, le brome, l'iode, l'ozone et le permanganate de potassium.

- **O₂ :** il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi ;

- **H₂O₂** : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques ;
- **O₃** : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. Il s'est avéré que ces procédés sont parfois insuffisants pour éliminer certains colorants persistants.

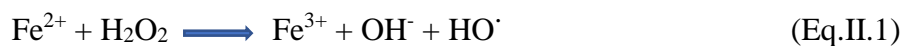
II.1.3.2.2 Procédé d'oxydation avancée

Le procédé d'oxydation avancée est basé sur la formation d'un radical hydroxyle (**•OH**) qui est un oxydant très fort et très réactif. En effet, le radical **•OH** ($E^\circ = 2.8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ($E^\circ = 1.77 \text{ V/ESH}$ à 25 °C) ou l'ozone O₃ ($E^\circ = 2.07 \text{ V/ESH}$ à 25 °C). Les radicaux hydroxyles réagissent avec la plupart des colorants avec des constantes de réaction à vitesse élevée [4].

Ces radicaux hydroxyles sont également capables d'oxyder la majorité des produits chimiques organiques et inorganiques complexes présents dans l'eau des effluents textiles. Ci-dessous les principaux procédés de production du radical hydroxyle :

1°/ Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

Ce procédé est une combinaison de H₂O₂ et de Fe₂⁺ (réactif fenton). Il en résulte la formation du radical hydroxyle :



L'étude de la dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton a été révélée très efficace et plusieurs études ont montré que le taux de minéralisation des colorants synthétiques augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction [5].

L'un des principaux inconvénients de la méthode Fenton est la production de boues de fer par floculation combinée du réactif et des molécules de colorant [6].

2°/ Peroxonation (O₃/H₂O₂)

La décomposition de l'ozone en présence du peroxyde d'hydrogène favorise la formation du radical hydroxyle :



Ces radicaux peuvent briser efficacement les doubles liaisons conjuguées des chromophores des colorants ainsi que d'autres groupes fonctionnels tels que les cycles aromatiques complexes des colorants. La formation de plus petites molécules non chromosphériques fait diminuer la couleur des effluents.

Ces agents oxydants ont un faible taux de dégradation par rapport aux procédés AOP en raison de la faible production de radicaux hydroxyles [4].

En revanche, elle présente l'avantage de pouvoir fonctionner même dans une eau à forte turbidité.

3°/ Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV-H₂O₂).

Ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer le radical hydroxyle :



Ces radicaux hydroxyles provoquent l'oxydation chimique des colorants ou des matières organiques, les minéralisant en CO₂ et H₂O. Les paramètres tels que l'intensité du rayonnement UV, le pH, la structure de la molécule de colorant et la composition du bain de teinture doivent être optimisés pour obtenir un meilleur taux d'élimination du colorant [7].

Selon Shu et al. (1994), les colorants acides se dégradent plus facilement selon ce type de procédé mais l'efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques.

4°/ Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂)

L'efficacité de la dégradation photochimique est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photos catalyseurs les plus communément rencontrés, l'oxyde de titane (TiO₂) présente une stabilité photochimique et une activité photo catalytique favorable au traitement des colorants [8].

L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur crée des trous déficients en électrons dans les couches de valence, aboutissant à la formation du radical hydroxyle et de l'anion superoxyde. La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène. [9]

Ont appliqué ce procédé pour l'élimination du bleu de méthylène avec un pourcentage de décoloration de 98% après seulement 10s de traitement.

La décantation est la méthode de séparation la plus fréquente de MES et colloïdes (rassemble sous forme de floc après l'étape de coagulation), il s'agit d'un procédé de Séparation solide/liquide basé sur la pesanteur.

On peut distinguer trois types d'appareils :

- Ceux où la séparation est acquise par chute des agglomérats jusqu'au Contact d'une surface fixe.
- Ceux où la séparation s'obtient par contact avec un lit fluidisé de boues préformées.
- Et, dans les appareillages les plus récents, ceux où la décantation est Accélérée par un lest de micro sable.

II.2 Procédés d'adsorption

II.2.1 Principe d'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

II.2.2 Les types D'adsorption

II.2.2.1 Adsorption physique ou physisorption

Caractérisée par des interactions faibles dont l'énergie d'adsorption est inférieure à 40 kJ/mol, la force électrostatique est le principe physique fondamental qui décrit les interactions entre les molécules de soluté et de substrat. Il peut s'agir d'attraction ou de répulsion entre espaces chargés ou d'interaction entre dipôles d'interaction de type London, van der Waals ou de liaison hydrogène. La nature chimique de l'adsorbant et de l'adsorbat n'est pas modifiée. Ce mode d'adsorption dans lequel les molécules adsorbées conservent leur identité chimique ne joue souvent qu'un rôle négligeable dans les réactions catalytiques [10].

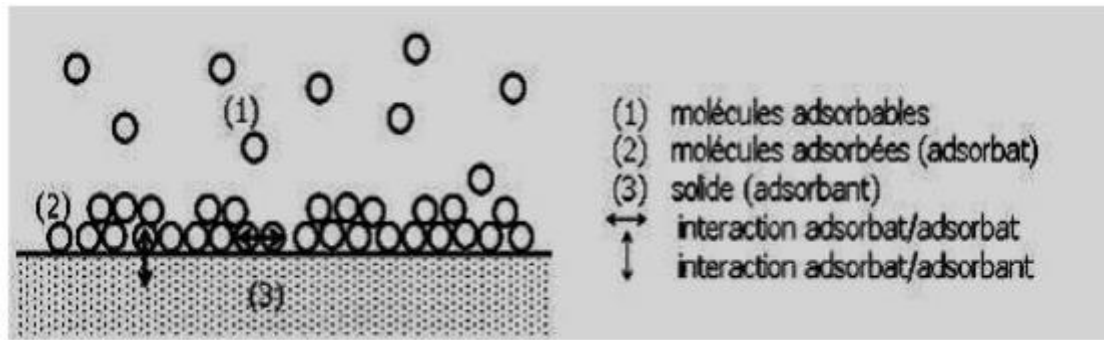


Figure II.02 : Phénomène d'adsorption physique [10].

II.2.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption

Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique (réaction chimique) supérieures aux forces de Van der Waals, avec mise en commun ou transfert d'électrons. Ces forces attractives sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et lente [11].

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre un peu long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ; [12]

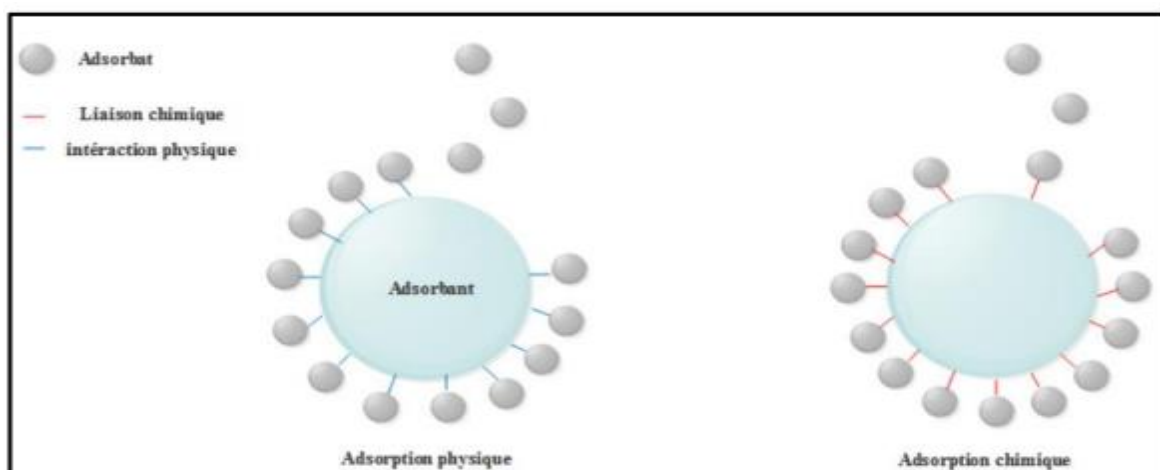


Figure II.03 : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique [13].

Tableau II.01 : Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique [14]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Temperature du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	La Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et Monocouches	Formation en monocouche

II.2.3 Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

- 1^{er} étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide Externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection)

- 2^{ème} étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la Surface externe de l'adsorbant.
- 3^{ème} étape la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- 4^{ème} étape : l'adsorption dans un micropore. [15]

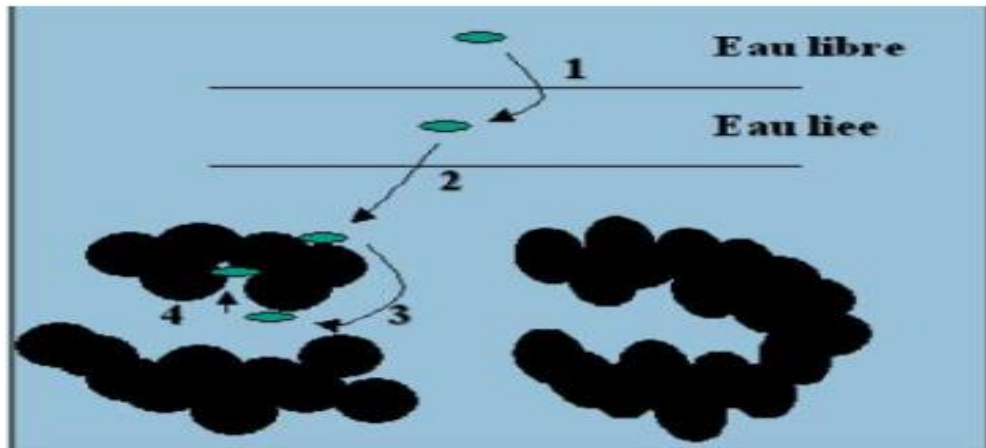


Figure II.04 : Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif. [15].

II.2.4 Principaux Adsorbants

II.2.4.1 Charbons Actifs

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles. Ils peuvent être obtenus à partir de matériaux naturels tels que le bois, le charbon, les noix de coco. Ils sont produits par carbonisation puis activation de ces matériaux. La matière première est tout d'abord carbonisée à environ 600°C pendant 6 à 8 heures. Elle est ensuite activée à des températures comprises entre 700 et 1100°C en présence de vapeur (composée de vapeur d'eau et de CO₂) pendant 24h à 72h [16].

Les charbons actifs sont caractérisés par une distribution aléatoire de macropores, mésopores et micropores (Figure N° 05). Le procédé d'activation permet d'augmenter la porosité interne.

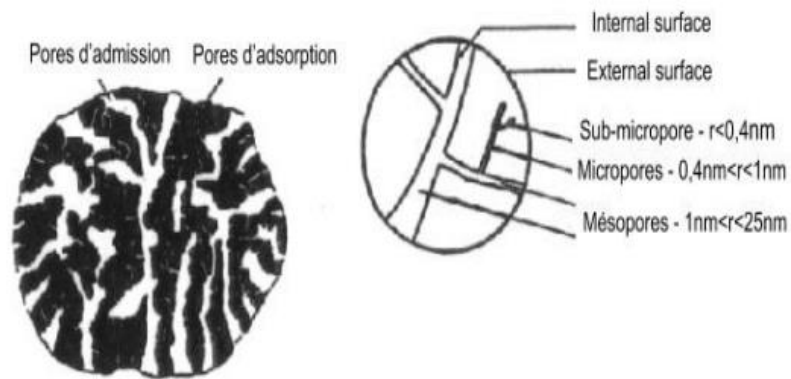


Figure II.05 : Structure du charbon actif. [16].

La surface spécifique du charbon actif varie entre 600 et 1500 m²/g, dont 95 % de la surface est occupée par les micropores (Chauveau 2014). Il se présente généralement sous trois formes différentes : poudre, grain et extrudé (**Figure N° 06**).



Figure II.06 : Différentes formes de charbon actif. [16].

Le charbon actif en poudre est souvent utilisé pour le traitement de l'eau et du gaz, il s'agit d'un charbon très finement moulu (pulvérisé) dont la taille des particules est principalement comprise entre 10 et 50 μm . Par contre le charbon actif en grain a une forme irrégulière et sa taille est comprise entre 0,2 à 5 mm. Il est principalement utilisé pour l'élimination des micros polluants organiques des eaux et dans certains cas au traitement des gaz. Le troisième type de charbon actif extrudé à une forme cylindrique et sa taille est compris entre 0,8 et 5mm. Il est majoritairement utilisé pour traiter les gaz. Sa structure lui permet de limiter les pertes de charge lors du passage du gaz à travers le lit.

En général, les charbons actifs à base de bois sont activés par un procédé chimique, et ceux à base de noix de coco et de houille par un procédé physique [17].

II.2.4.2 Aargiles

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllo silicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité [18].

L'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium [19].

Sa formule générale (Al_2O_3 , XSiO_2 , YH_2O).

II.2.4.3 Alumines Actives

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium poreux activées à 1000°C et de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Elles sont préparées par déshydratation et recristallisation de la bauxite à température élevée. Les alumines activées présentent à la fois des caractéristiques acide et basique, elles sont généralement utilisées en raison des propriétés hydrophiles et sont couramment retenues pour le séchage de gaz ou de liquide. La surface spécifique est de l'ordre de 300 à 400 m^2/g . La taille de la particule s'étend du millimètre au centimètre (cf. Figure N° 07)



Figure II.07 : Billes d'alumines activées (Activated Alumina site web 2020) [19].

II.2.4.4 Gels de silice

Les gels de silice sont des hydroxydes de silicium synthétiques de structure amorphe. Ils peuvent être obtenus par hydrolyse d'une solution de silicate de sodium avec un acide. En raison de présence de groupes hydroxyles qui rend le matériau polaire, les gels de silice sont utilisés pour des opérations de séchage de gaz ou de liquides, et le traitement du gaz naturel [20]. En utilisant le gel de silice, (Shen et al. 2018) ont proposé un procédé VPSA à double étage pour la valorisation du biogaz.

La surface spécifique des gels macroporeux varie entre 300 et 400 m²/g. Pour les gels microporeux, la surface spécifique est plus élevée entre 600 et 800 m²/g [21].

La figure 4 présente un échantillon de gel de silice coloré qui changera de coloration en fonction de la quantité d'humidité absorbée par les granulés.



Figure II.08 : Exemple d'échantillons Gel de silice [21].

Équilibre & cinétique d'adsorption : application à la séparation d'un mélange CO₂/CH₄

II.2.5 Isothermes D'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation existante, à l'équilibre et à une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Les modèles d'adsorption sont représentés par des équations mathématiques proposées par plusieurs auteurs pour décrire le phénomène d'adsorption dans certaines conditions. La méthode mathématique utilisée, est de tracer la quantité

adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre. L'exploitation de la courbe nous a permis de donner la quantité maximale d'adsorption à l'équilibre.

II.2.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

II.2.6.1 L'Isotherme Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles.

Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \quad (\text{Eq.II.04})$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [22] :

$$\ln Q = \ln K_F + 1/n_f \ln C_e \quad (\text{Eq.II.05})$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$

II.2.6.2 L'Isotherme Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [23] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et l'adsorption) ;
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [24] :

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Eq.II.06})$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

a : Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide) ;

b : coefficient d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

$a \cdot b = K_L$: constante d'équilibre de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

La linéarisation de l'équation (A-2) conduit à l'équation suivante [25] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \quad (\text{Eq.II.07})$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (**figure A.1**). Les valeurs des constantes **a** et **b** peuvent être calculés par la méthode des moindres carrées ou graphiquement comme le montre la courbe (B) de cette figure.

La valeur de **a** peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q_e = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

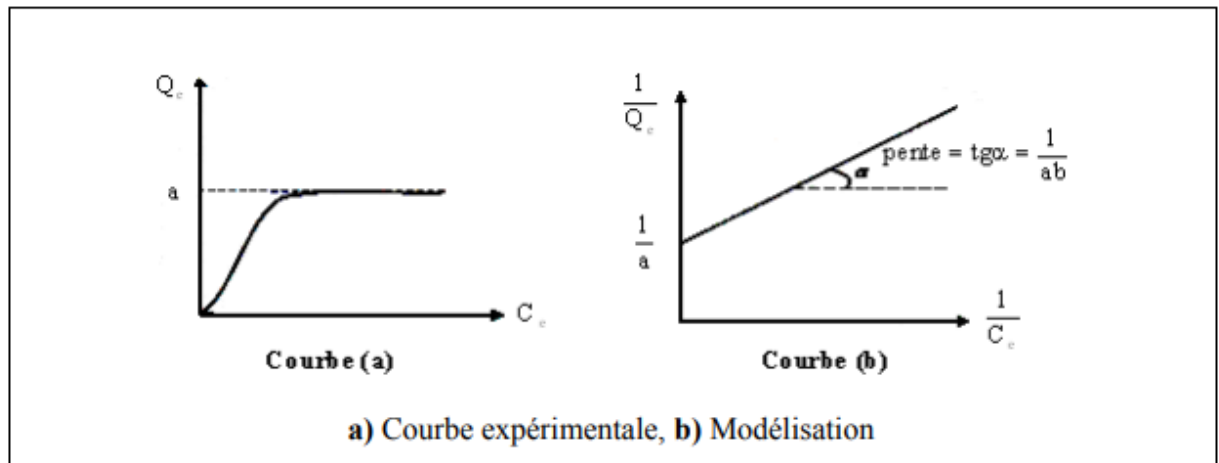


Figure II.09 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir [25].

II.2.7 Facteurs influençant L'équilibre D'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide.

Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

II.2.7.1 Surface spécifique

La surface spécifique, appelée aussi 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, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux.

II.2.7.2 pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

II.2.7.3 Concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich.

II.2.7.4 Température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température avec quelques cas très rares d'endothermicité ont été reportés.

II.2.8 Cinétique D'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet aussi d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide. Dans la littérature, différents modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intra-particulaire) ont été utilisés pour évaluer le processus cinétique d'adsorption.

II.2.8.1 Modèle de Pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre connu par l'équation de Lagergren [26] est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit :

$$dQ_t/dt = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq.II.08})$$

Où Q_e et Q_t : (mg g^{-1}) sont respectivement les quantités du polluant adsorbé à l'équilibre et à l'instant t , et k_1 est la constante de vitesse en mn^{-1} . La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition initiale $Q=0$ à $t=0$ devient une équation linéaire donnée par l'équation (II.8) :

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - K_1 t \quad (\text{Eq.II.09})$$

Les valeurs de k_1 et de Q_e ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\text{log} (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.

II.2.8.2 Modèle de pseudo second ordre

Selon Ho et al. [37], la cinétique du pseudo-second ordre est régie par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.II.10})$$

Où, q_e et q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t , respectivement (mg. G d'adsorbant). K_2 est la constante de vitesse du processus d'adsorption du pseudo second ordre (g. Mg⁻¹. Unité de temps⁻¹).

L'intégration de l'équation A.II.13 donne la formule linéaire suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{Eq.II.11})$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse k_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/q , versus t [27] [28].

II.2.9 Domaine et applications d'adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation largement utilisé en raison de plusieurs avantages technologiques, économiques et environnementaux associés, notamment, un faible investissement, une grande flexibilité de conception, une facilité d'utilisation et une tolérance élevée à la toxicité, la disponibilité en abondance, une bonne efficacité et le respect de l'environnement [29].

Parmi les applications, on cite :

- ❖ La production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène) ;
- ❖ Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- ❖ Le raffinage des produits pétroliers ;
- ❖ La catalyse ;
- ❖ La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- ❖ La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- ❖ La décoloration des liquides ;
- ❖ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) ;
- ❖ Les traitements des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (pesticides, solvants chlorés, composés soufrés, odeurs, cov, métaux lourds...) [30] ;

Références bibliographique

- [1] A. KETTAB. (1992). (Docteur d'état en hydraulique, maître de conférence à l .E.N.P), « Traitement des eaux (les eaux potables) »
- [2] Anselme C., Jacobs E.P. (1996). Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevalle, p (401-1087)
- [3] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C. (2000). Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 , 352-358
- [4] Asghar, A., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of cleaner production*, p (87- 826-838)
- [5] Kuo, W. G. (1992). Decolorizing dyewastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), 881-886.)
- [6] Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.)
- [7] Soares, P. A., Silva, T. F., Manenti, D. R. Souza, S. M., Boaventura, R. A., & Vilar, V. J. (2014). Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(2), 932-945
- [8] Bessekhoud, Y., Robert, D., Weber, J. V. (2003). Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1), 47-53)
- [9] Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., & Zhang, X. (2015). Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource technology*, 182, 353-363
- [10] F. Harrelkas. (2008). « couplage des procédés membranaire aux physico-chimique ou biologique pour traitement des rejets liquide de textile » université thèse de doctorat université de Nancy France
- [11] A.PICHARD. (2005). « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Zinc et ses dérivés » INERIS
- [12] A.S.Prasad. (2008) .« Zinc in Human Health: Effect of Zinc on Immune Cells» 14 , 353 –357

- [13] N. Boukhalfa. (2019). Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif
- [14] Adamson I.Y.R., Bowden D.H. (1978) .The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest.*, 30, 35-42
- [15] Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues. (2005). A.E.: Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption. *Energy Fuels*. 19, 2545–2555
- [16] Chauveau, R. (2014). Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz, <http://www.theses.fr/2014LORR0233>
- [17] Caillère, S., S. Hénin, and M. Rautureau. (1982). *Minéralogie des argiles*: Masson
- [18] Dextreit, R. (1997). *L'argile qui guérit*, Mémento de Médecine Naturelle : Terran
- [19] Sircar, S. (2006). Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5435–5448
- [20] MOUMENINE Sarah.(2011). Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université Abou Bekr Belkaid – TLEMCEM
- [21] W. Stumm, J.J. Morgan. (1981). *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons
- [22] John Emsley. (1993). *Les éléments chimiques*. 2^{ème} Ed, POLYTECH
- [23] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P, J, (2001). *African journal of science and technology*, 2, 1-7
- [24] Demirbas A., Sari A., Isildak O., J.hazardous. (2006).*Materials B*, 135, 226-231
- [25] Ho Y.S., McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc. Biochem.* 34:451-465
- [26] Martins A.E, Pereira M.S, Jorgetto A.O., Martines M.A.U., Silva R.I.V., Saeki M.J. & Castro G.R. (2013). The reactive surface of Castor leaf (*Ricinus communis L.*) powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. *Applied Surface Science*, 276:24-30. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.096
- [27] Li W., Zhang L., Peng J., Li N., Zhang S., and Guo S. (2008). Tobacco Stems as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Pb(II) from Wastewater: Equilibrium and Kinetic Studies. *Industrial Crops and Products*, 28:294-302

- [28] Marsteau, S. (2005). Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail (institut national de recherche et de sécurité inrs). Département Ingénierie des procédés
- [29] I. Bamidele, O.Owolabi, A. H. Alabi,P. N. Diagboya,E. I. Unuabonah,R.A. Düring. (2017) .Élimination par adsorption du 2,4,6-trichlorophénol en solution aqueuse à l'aide de composites calcinés à base de kaolinite et de biomasse,Journal of Environmental Management, 192 94-99
- [30] Y. Zhang, B. Prigent, S.U.Geïßen. (2016). Adsorption et oxydation régénérative du trichlorophénol avec de la zéolithe synthétique : dosage de l'ozone et son influence sur les performances d'adsorption, La chimosphère, 154 ,132-137

Chapitre III :

Matériels et produits

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques des polluants modèles (Crystal Violet (CV) et Rouge Congo (RC)). Nous avons également exposé les réactifs, les matériels, les méthodes expérimentales et analytiques utilisées.

Tableau III.01 : Les matériels et les produits Utilise

Les produits	Les Materials
<ul style="list-style-type: none"> • Crystal Violet • Rouge Congo • Acide (Hcl) • Basse (Naoh) 	<ul style="list-style-type: none"> • PH mètre • Spectrophotomètre UV-visible • Centrifugeuse

III.1 Colorants étudiés

III.1.1 Crystal Violet (CV)

Le CV est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également Basic Violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des triaryméthanes. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier.

Le CV est toxique et peut absorber à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance Rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la cécité permanente au cancer.

Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance.

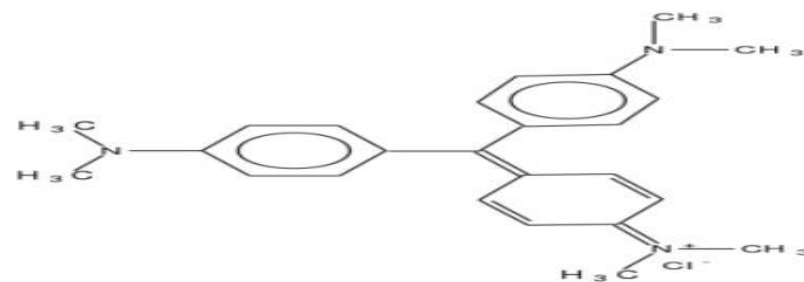


Figure III.01 : Structure chimique du Crystal Violet (CV)

Dans le Tableau III.2 on trouve quelque propriété physico-chimique de ce colorant.

Tableau III.02 : Propriétés physico-chimiques de la Crystal Violet (CV)

Denomination	Crystal Violet
Symbol	CV
Appellation chimique	Chlorure de méthylrosaniline-Basic violet3
Famille	Colorant basique
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Masse molaire (g/mol)	407,979 ± 0,025 g/mol (C 73,6 %, H 7,41 %, Cl 8,69 %, N 10,3 %)
Solubilité	4 g·l ⁻¹ (eau, 25 °C)
Pureté (%)	>90
λ_{max}	590nm
pH	5.9
pK_a	0.8
Couleur	forme acide (jaune) ; zone de virage (pH= 0,0 à pH= 1,8) ; pH 1.8 forme basique (bleu-violet), pH 9 (transparent)

III.1.2 Rouge Congo (RC)

Le Rouge Congo est une molécule colorante (diazoïque). On utilise de moins en moins le rouge Congo dans l'industrie du textile car c'est un colorant toxique. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3 et 5,2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu. Le rouge Congo est très répandu également en histologie, c'est-à-dire l'étude des tissus biologiques, et en mycologie, c'est-à-dire l'étude des champignons.

Tableau III.03 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo (RC)

Appellation chimique	3-1,1-biphénav 1-4,4-divlvis (azo) bis (4 aminonaphtalène-1-sulfonate) de di sodium
Famille	Colorant acide
Formule brute	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Pression	760 mmHg
Index de Couleur : C.I	22120
Point de fusion (°C)	>360 °C.
Solubilité	25 g/l dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool
λ_{max} (nm)	496 ou 500

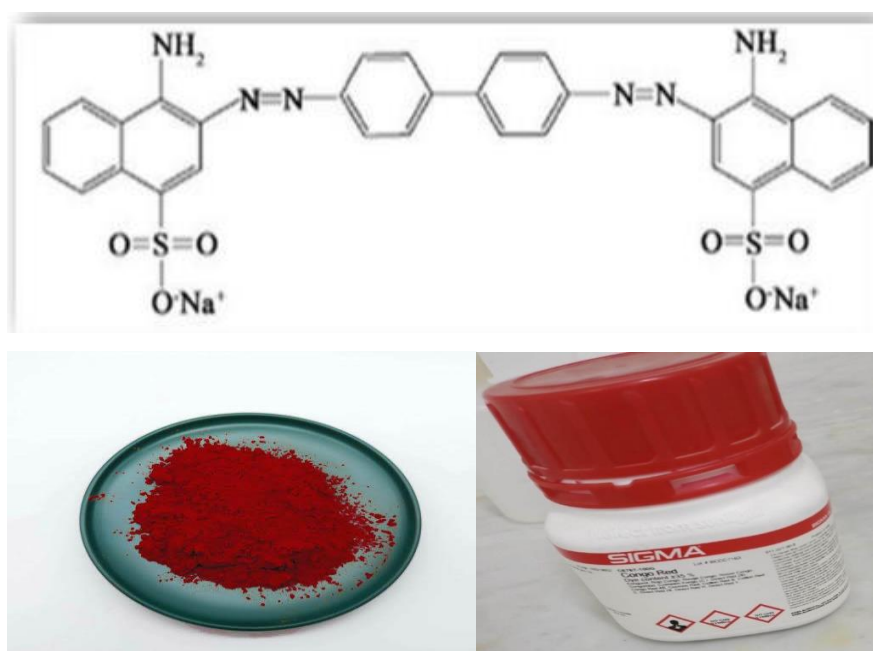


Figure III.02 : Structure chimique du Rouge Congo (RC)

III.2 Méthodologie expérimentale

III.2.1 Préparation des solutions

Les solutions mères en rouge Congo et de Crystale violet 50 ppm ont été préparées par dissolution de 0,5g chaque colorant dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles pour les tests d'adsorption.

III.2.2 Etablissement des courbes d'étalonnages

Les courbes d'étalonnage de deux colorants (RC et CV) ont été réalisées, avec une série des solutions filles de concentrations comprises entre (1 à 50 mg/l). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible à $\lambda = 498$ nm pour RC $\lambda = 587$ nm pour (CV). Les figures III.03 et III.04 représentent les courbes d'étalonnage du RC et CV.

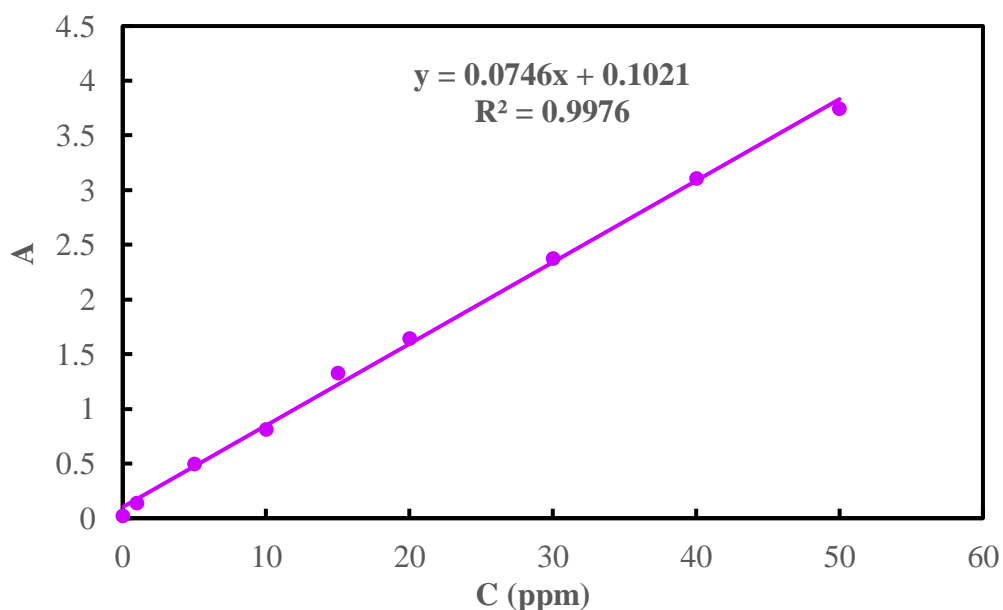


Figure III.03 : Courbe d'étalonnage Crystal Violet ($\lambda = 587$ nm)

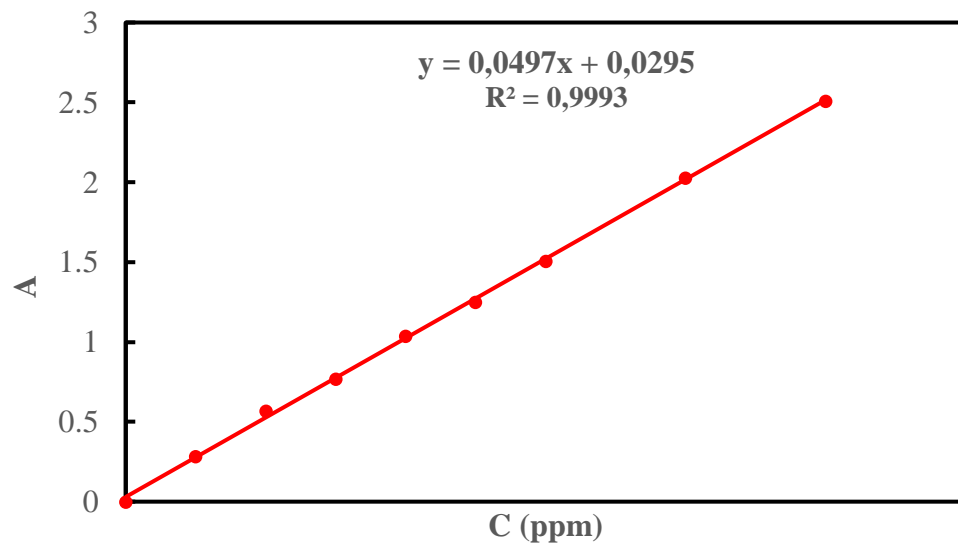


Figure III.04 : Courbe d'étalonnage de Rouge Congo ($\lambda = 498$ nm)

III.3 Méthodes d'analyses.

III.3.1 pH mètre

Un pH-mètre est un appareil, souvent électronique, permettant la mesure du pH (l'acidité ou l'alcalinité) d'une solution à l'aide d'une échelle numérique de 1 à 14. Il est le plus souvent constitué d'un boîtier électronique donnant la possibilité de l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH.

En général cette sonde est une électrode combinée, c'est-à-dire qu'elle est constituée de deux électrodes :

Une dont le potentiel est connu et constant (appelée électrode de référence).

Une électrode indicatrice, appelée électrode de verre, dont le potentiel varie avec le pH.

Le potentiel entre ces deux électrodes est nul à $\text{pH}=7$. On peut alors déterminer la valeur du pH par corrélation car la différence de potentiel entre les deux électrodes évolue proportionnellement au pH.

La surveillance des niveaux de pH est une étape importante dans de nombreux domaines : la production de certains aliments, le milieu de culture, les solutions chimiques, le sol, contrôle qualité, etc.



Figure III.05 : Photographie du pH mètre

➤ **Le principe de fonctionnement**

Le principe de fonctionnement repose sur la mesure du changement de potentiel de tension électronique lorsqu'il est immergé dans la solution testée en mesurant la concentration d'ions hydrogène libres chargés positivement.

L'électrode de verre est remplie d'une solution d'électrolyte qui réagit à la présence d'ions hydrogène. L'électrolyte le fait en acceptant ou en libérant des électrons dans le but de maintenir l'environnement à charge neutre, sans plus de particules chargées positivement que de particules chargées négativement.

Lorsque cela se produit, la quantité d'électrons disponibles dans la solution change. Ce changement est ce que le compteur mesure et extrapole ensuite dans le nombre que vous voyez sur l'affichage du compteur

III.3.2 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique spectroscopie mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm) du visible (400 nm -750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm) , la spectrophotométrie est la technique expérimentale qui consiste à mesurer l'absorption , par une substance chimique , de la lumière dans le domaine du visible et du proche ultra-violet. Ces méthodes sont basées sur la dépendance entre l'adsorption de la lumière par la solution d'un corps et la nature de ce corps, ainsi que sa concentration dans la solution. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de calorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.



Figure III.06 : Photographie du Spectrophotomètre UV-visible

➤ **Principe de fonctionnement**

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements interne de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement la spectroscopie, car leur énergie n'est pas quantifiée. Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule.

Pour tracer le spectre d'un produit en solution, on utilise généralement une cuve de verre, en quartz ou en silice, suivant le domaine considéré, l'épaisseur usuelle est de 1 cm mais, pour des solutions diluées, des cuves de 5 cm ou 10 cm sont couramment employée. Les formes des cuves sont nombreuses, rectangulaires ou circulaires, toujours démontables pour des épaisseurs inférieures ou égales à 0.1 mm afin d'en permettre un nettoyage plus aisé.

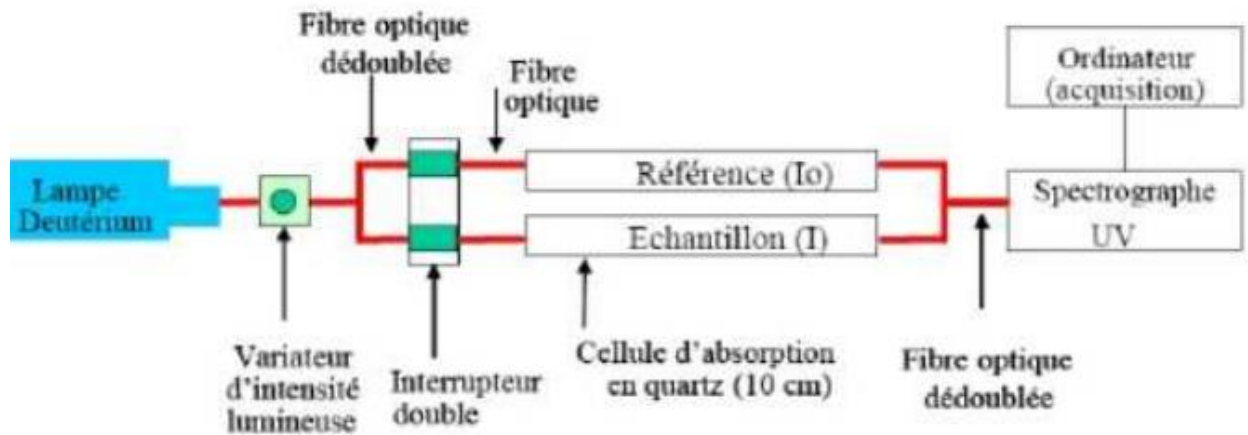


Figure III.07 : Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus)

III.3.3 Centrifugeuse

Les centrifugeuses ont de multiples applications dans de nombreux domaines, seule leur utilisation en laboratoire de biologie médicale nous intéressera ici. Elles permettent:

- en biochimie : la séparation du plasma ou du sérum sur lesquels seront pratiqués différents dosages, la clarification des urines pour dosages spécifiques, etc.
- en hématologie : la détermination de l'hématocrite, les dosages des facteurs plasmatiques de la coagulation.
- en immunohématologie : détermination des anticorps irréguliers, des groupes sanguins, lavage des hématies pour les débarrasser du plasma, etc.
- en bactériologie : pour la cytologie de liquides de différentes origines, etc.
- en parasitologie : pour des épreuves de concentration des parasites, etc.
- en toxicologie, pharmacologie, etc. : la fréquence d'utilisation des centrifugeuses est moindre dans ce domaine.



Figure III.08 : Photographie de la Centrifugeuse

➤ Principe de fonctionnement

Une centrifugeuse est un appareil destiné à imprimer une force centrifuge, grâce à un mouvement de rotation, à un mélange généralement liquide/solide. La force centrifuge est une accélération qui s'exerce vers l'extérieur de l'axe de rotation et permet la sédimentation au fond du tube des particules les plus lourdes, le liquide plus léger surnageant.

L'accélération obtenue s'exprime en g. Elle est fonction de la vitesse angulaire w et de la distance à l'axe de rotation r exprimée en cm selon la formule :

$$g = w^2 r \quad (\text{III.01})$$

L'accélération g peut s'exprimer en fonction du nombre de tours par minute n selon la formule :

$$g = 1,119 \times 10^5 r n^2 \quad (\text{III.02})$$

La rotation est créée par un moteur électrique entraînant un rotor, le tout dans une enceinte solide pouvant supporter, sans dégâts extérieurs, l'éclatement accidentel éventuel du rotor. Le rotor est en général composé de quatre branches sur lesquelles sont articulées des nacelles. Chaque nacelle reçoit un plot de centrifugation dans lequel sont placés des tubes à centrifuger dont le nombre et le volume dépendent du domaine d'application.

III.4 Calcul de la quantité adsorbée "méthode du reste"

La méthode du reste est souvent appliquée pour déterminer et calculer les quantités adsorbées sur les surfaces des solides. Si une masse m exprimée en grammes du solide est en contact avec un volume V (cm³) d'une solution de concentration initiale C_0 et C_e est la concentration en équilibre, la capacité d'adsorption du solide exprimée en (mg/g) est donnée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_e) * V / m \quad (\text{III.03})$$

Q : Capacité d'adsorption (mg/g)

C_0 : Concentration initial de polluant (mg/l)

C_e : Concentration au temps d'équilibre de polluants (mg/l)

V : Volume de solution (l)

M : Masse d'adsorbant (g)

III.5 Rendement

Le calcul du rendement permet de déterminer l'efficacité de procédé d'adsorption.

L'intérêt du chimiste sera déterminé des conditions opératoires permettant de l'optimiser pour s'approcher le plus près possible de 100%. Les pertes de rendement peuvent avoir diverses origines : réactions parasites, pertes lors des diverses étapes de procédé.

Il est noté R et vaut :

$$R = \frac{\text{Concentration à l'instant } (t) - \text{Concentration initiale } (C_0)}{\text{Concentration initiale } (C_0)} \quad (\text{III.04})$$

Chapitre IV :

Partie expérimentale

IV. 1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude d'adsorption de deux colorants synthétisés anioniques (Rouge Congo (RC) et Cryslale Violet (CV)) dans milieu aqueux par un charbon actif préparé à base un déchet végétal. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la capacité d'adsorption des colorants (RC) et (CV) : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la dose d'adsorbant. Nous avons également étudié les isothermes d'adsorptions peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés. En fin, les modèles cinétiques pseudo premier ordre deuxième ordre.

IV. 2 Détermination du temps de contact

La variation de la concentration de colorant adsorbant en fonction du temps a permis de déterminer le temps d'équilibre correspondant à un état de saturation de l'adsorbant par l'adsorbat. Afin déterminer le temps de contact pour chaque colorant (RC) et (CV). On a préparé des solutions filles à partir des solutions mères de concentration 50 ppm.

Une masse précise de charbon actif a été mis en suspension dans des solutions de 400 ml du (RC) et (CV) de concentration initiale C_0 (50 mg/l). Le pH des solutions (pH= 6.50). Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 400 tr/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés par les papiers filtres. L'analyse des concentrations résiduelles de chaque colorant est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible à $\lambda = 498$ nm pour (RC) $\lambda = 587$ nm pour (CV). Les résultats obtenus à l'issue de cette expérience, sont reportés sur la figure IV. 01.

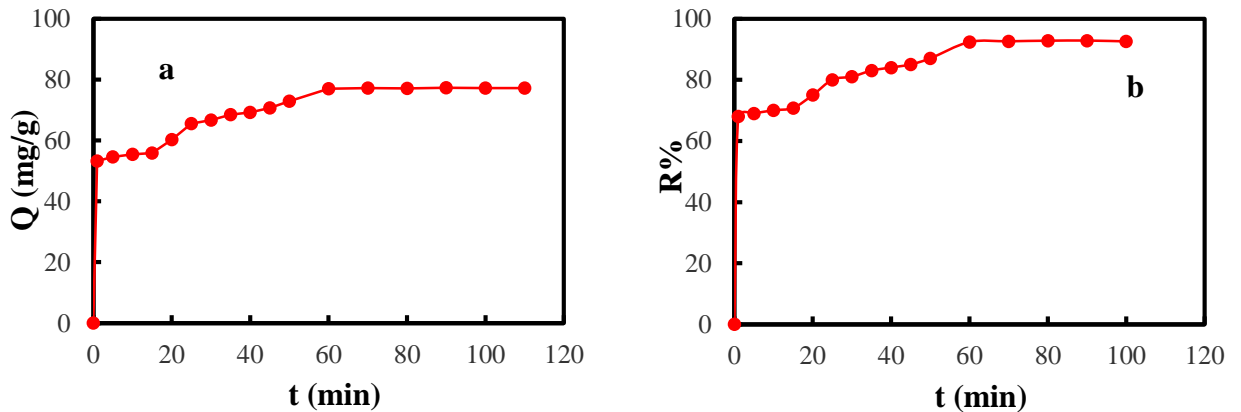


Figure IV.01 : a) Effet de temps de contact sur la rétention RC sur adsorbant, b) Effet de temps de contact sur le rendement RC sur adsorbant

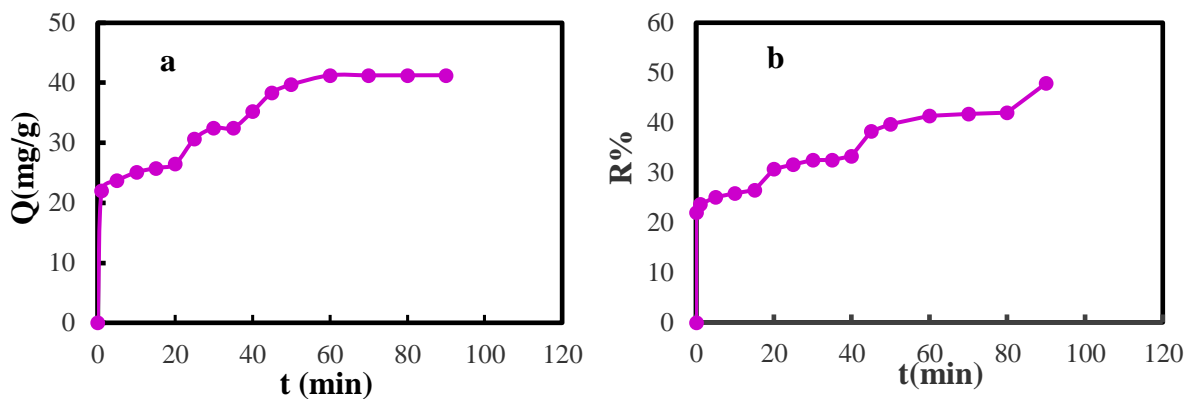


Figure IV.02 : a) Effet du temps de contact sur la rétention de CV, b) Effet du temps de contact sur le rendement rétention de CV

Les figure IV.01 et IV.02 : a nous permis de déterminer le temps de contact correspondant à l'état d'équilibre pour chaque colorant. Les résultats obtenus montrent clairement que l'adsorbant est efficace pour les deux colorants. Toutefois, on voit que la cinétique d'adsorption du CV plus rapide et le plus important c'est RC, le temps d'équilibre est atteint au bout de 60 min pour CV%, ce temps correspond à une élimination presque complète du colorant de la solution, alors que d'équilibre est atteint au bout de 1h 25min pour RC, avec un taux de rétention presque totale 92,82% et 47% pour (CV). La

suite de l'étude sera réalisée avec le temps de contact de 60 minutes pour CV et 1 h 25min pour RC.

IV. 3 Etablissement de l'isotherme d'adsorption

Dans le même mode expérimental précédant, on introduit une quantité connue de l'adsorbant ; puis, on ajoute 50 ml des solutions de RC et CV avec des concentrations comprises entre 1 et 50 ppm. Les mélanges sont agités à une vitesse de 400 tr/min et maintenu à une température de 25°C. Lorsque l'équilibre est atteint pour chaque colorant (1h 25 min pour RC, 60min pour CV) on effectue des prélèvements qui seront centrifugés et filtrés puis, analysés par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. L'ensemble des résultats est présenté dans la figure suivante (Figure IV. 03)

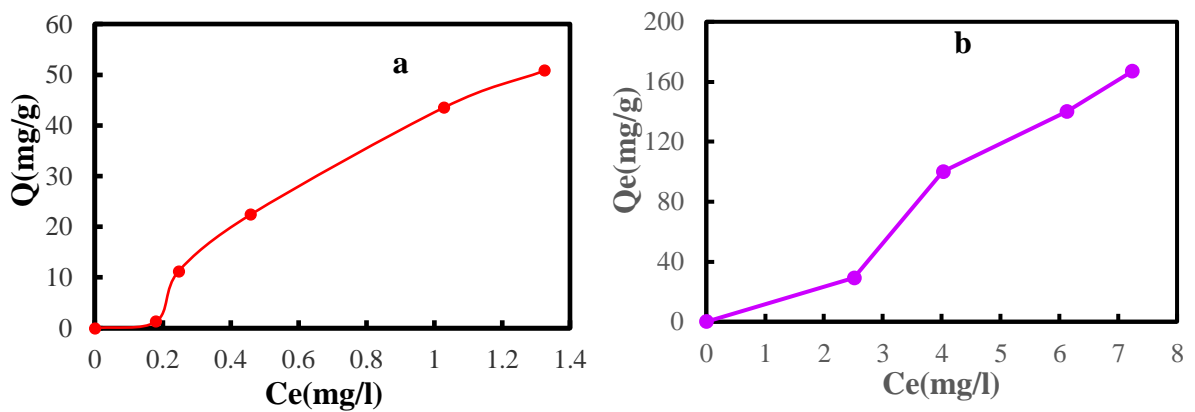


Figure IV.03 : a) Les isothermes d'adsorption du RC sur le matériau a d'asorption, b) Les isothermes d'adsorption du CV sur le matériau a sorption

L'allure de la courbe de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre est d'isotherme de type (S). Les isothermes de cette classe présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

IV.4. Effet de paramètres expérimentaux

IV.4.1 Effet de la dose d'adsorbant

La recherche de la dose minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons examiné ce paramètre pour les deux colorants. Pour évaluer l'effet de la dose de l'adsorbant sur la capacité de rétention de deux colorants RC et CV. Une série des tests d'adsorption a été effectuée avec des masses comprises entre 0,01 et 0,06 g, on garde toutes les conditions expérimentales standards : le temps de contact (1h 25min pour RC et 60min pour CV), $V = 50$ ml, pH neutre, température ambiante, la vitesse d'agitation 400 tr /min, $[MO]_0 = [IC]_0 = 50$ ppm. Les résultats obtenus dans cette série sont illustrés dans les figures suivantes (figure IV.04 et IV.05)

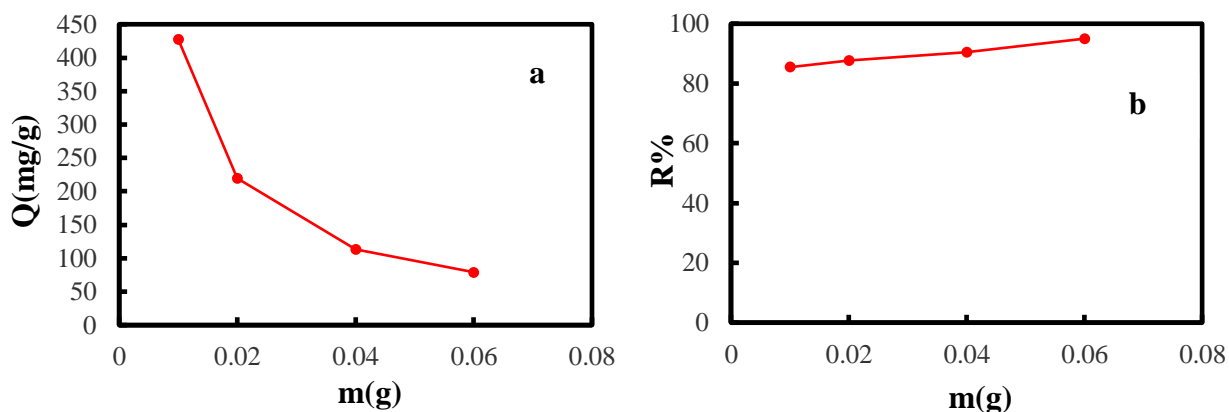


Figure IV.04 : a) Effet de la dose d'adsorption sur la capacité d'adsorption de RC, b) Effet de la dose d'adsorption sur le rendement de RC

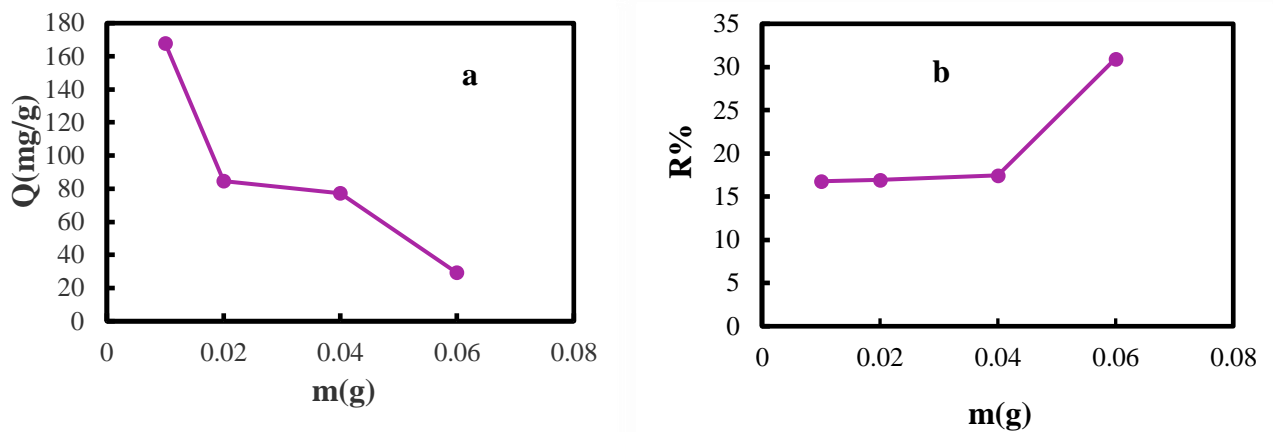


Figure IV.05 : a) Effet de la dose d'adsorption sur la capacité d'adsorption de CV, b) Effet de la dose d'adsorption sur le rendement de CV

Les résultats obtenus montrent clairement que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant pour les deux cas, meilleurs résultats obtenus par la dose la plus faible 0,01 g avec une capacité de rétention similaire de 427,3 mg/g pour le colorant RC et 167,8 mg/g pour le CV. Toutefois, on observe que le rendement augmente avec la croissance en dose de l'adsorbant pour le colorant du CV, le taux le plus important 30,96 % a été obtenu par la dose 0,04 g, alors que meilleur rendement pour le colorant RC 95 % a été obtenu avec la masse 0,06 g. On peut expliquer cet effet, que la grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

IV.4. 2 Influence du pH

Le pH est un paramètre clé dans les phénomènes d'adsorption des composés organiques ou inorganiques. Pour vérifier l'effet du pH du milieu réactionnel sur la capacité de rétention de deux colorants RC et CV par le matériau adsorbant, plusieurs tests d'adsorption ont été effectués en faisant changer la valeur de pH de 2 à 12 pour les deux colorants, tout en conservant toutes les conditions opératoires standards. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de l'HCl ou de NaOH. Les résultats obtenus sont présentés dans (figure IV.06 et IV.07)

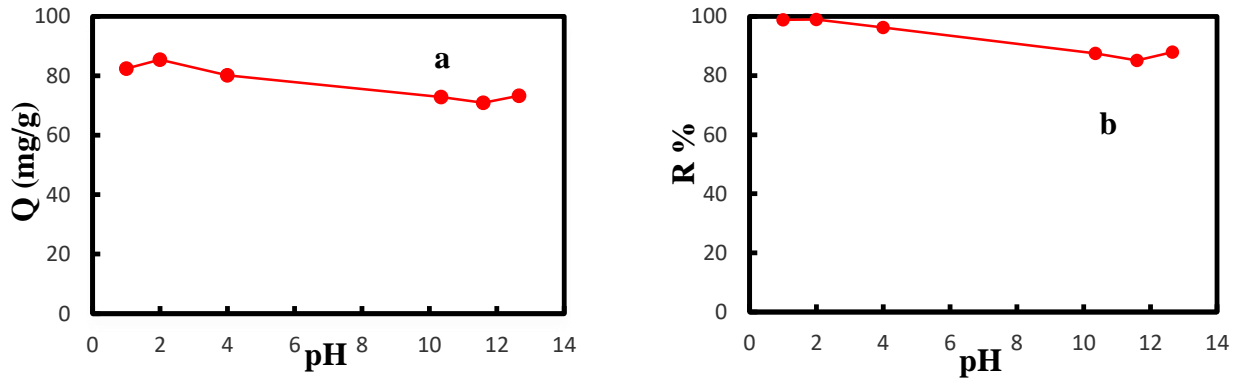


Figure IV. 06 : a) Effet du pH sur la capacité d'adsorption de RC, b) Effet du pH sur le rendement de RC

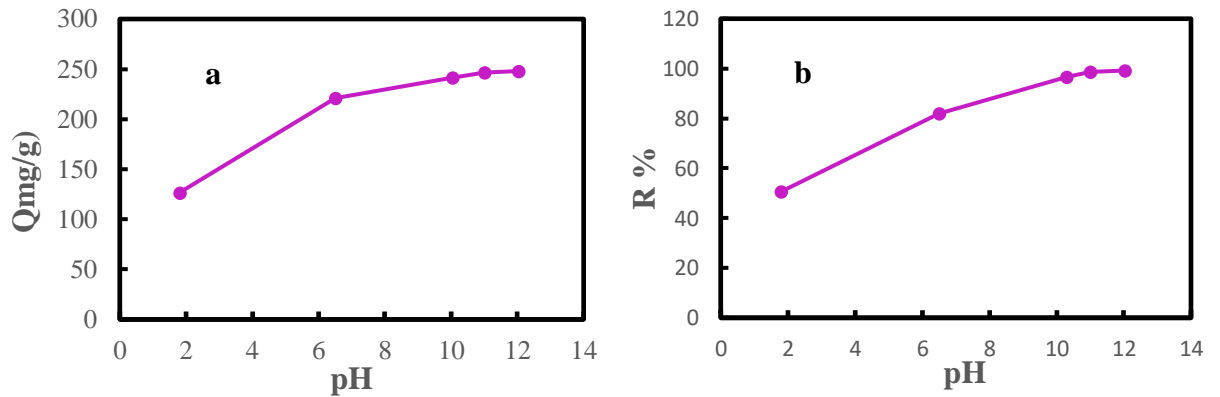


Figure IV.07 : a) Effet du pH sur la capacité d'adsorption de CV, b) Effet du pH sur le rendement de CV

D'après les figure (IV.06 ; IV.07) on constate que l'augmentation du pH du milieu réactionnel entraine une légère amélioration pour la quantité adsorbée de RC, la capacité d'adsorption augmente de 82,45 à 85,47 mg/g quand le pH passe de 1 à 2 . Cependant, la quantité adsorbée de RC la plus faible de 70,91 mg/g a été enregistré avec le pH le plus basique 11,6. Pour le colorant de CV, On voit un effet remarquable du pH sur la capacité d'adsorption pour les valeurs de pH basiques, la quantité adsorbée du CV a été augmentée de 241,67 à 248,01 mg/g quand le pH passe de 10 à 12. Pour les taux d'adsorption, les mêmes effets du pH ont été enregistrés dans les deux cas.

IV. 4.3 Influence de concentration initiale de colorants

Afin de voir l'effet de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, on a effectué plusieurs tests d'adsorption en faisant varier la concentration initiale du RC. (1, 5, 10, 20, et 30 mg/L), toutes les conditions opératoires sont gardés. La figures (IV.08) représentent les résultats obtenus

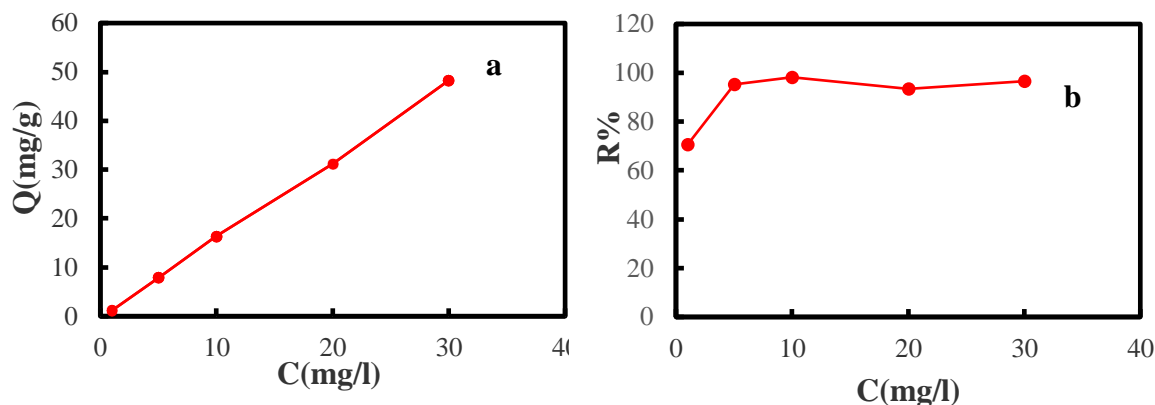


Figure IV.08 : a) Influence de la concentration initiale de colorant RC sur la capacité d'adsorption, b) Influence de la concentration initiale sur rendement de rétention de colorant RC

D'après la figure (IV.08) on peut constater que la capacité d'adsorption s'améliore avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. meilleurs résultats ont été obtenus 48.28 mg/g avec la concentration la plus dose 30 mg/l pour RC. On outre, on voit un effet défavorable de la concentration initiale sur les taux de rétention, la concentration initiale du colorant la plus faible (1 mg/l) qu'a donné les meilleurs rendements d'adsorption de 96.57% pour RC

IV.5 Application des modèles d'adsorption en mode statique

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. IL est donc indispensable, dans notre étude, de les déterminer le colorant RC. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans une partie de Ce chapitre, nous nous intéresserons aux deux modèles, de Langmuir et Freundlich.

IV.5.1 Isotherme de Langmuir

L'équation linéaire de Langmuir est :

$$1/q_e = 1/q_m + 1/C_e * 1/q_m + k_L \quad (IV.01)$$

- q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mg/g).

- q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g).

- C_e : Concentration du substrat en adsorbant à l'équilibre (mg/l).

- K_L : la constante de Langmuir

IV.5.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est présentée par l'équation :

$$\ln q_e = \ln k_f + 1/n * \ln C_e \quad (IV.02)$$

- q_e : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g)

- C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

- K_F : constantes de Freundlich.

- $1/n$: caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

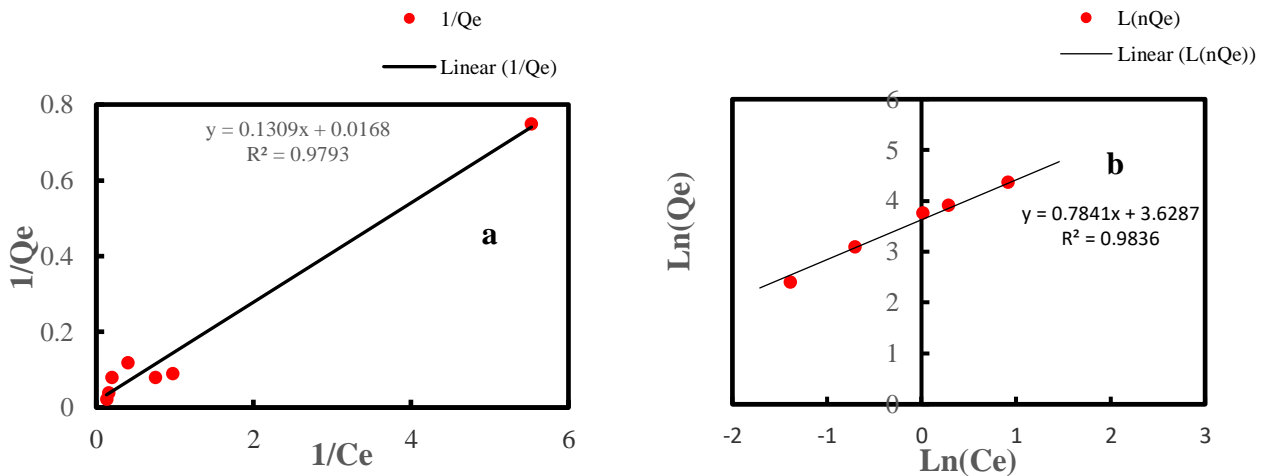


Figure IV.09 :a) Isotherme de Langmuir pour Rouge Congo (RC),b) Isotherme de Freundlich pour Rouge Congo (RC)

Tableau IV.01: Paramètres d'adsorption deduit de modèle de Langmuir et Freundlich

Langmuir			Freundlich		
Q_m	K_L	R^2	n	K_f	R^2
59.5238	0.009	0.9793	0.619	39.9248	0.9836

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation .Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption .Les résultats obtenus pour linérisation de deux modèles Freundlich et Langmuir (figures IV.09 ; tableau IV.01) montrent que le modèle de Freundlich plus convenable pour le colorant RC avec le coefficient de corrélation de $R^2 = 0.9836$.

IV.6 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre, et de diffusion intra-particulaire on été testés pour analyser les données expérimentales d'adsorption du Rouge Congo obtenues dans cette étude. Ces modèles permettent de comprendre les phénomènes à l'interface de l'adsorption – adsorbat en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption et de déterminer certains paramètre cinétiques comme la quantité adsorbée à l'équilibre. L'efficacité de ce modèle est testée par les formes linéaires pour chacun d'eau. Pour chaque adsorbant, la concentration initiale en RC à 50 ppm.

IV.6.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

La linéarisation de l'équation (IV.03) s'écrit :

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

Les valeurs de q_e et k_1 . Evaluées pour chaque adsorbant, son déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des graphes $\ln (q_t - q_e) = f(t)$, donnés par la figure IV .10.

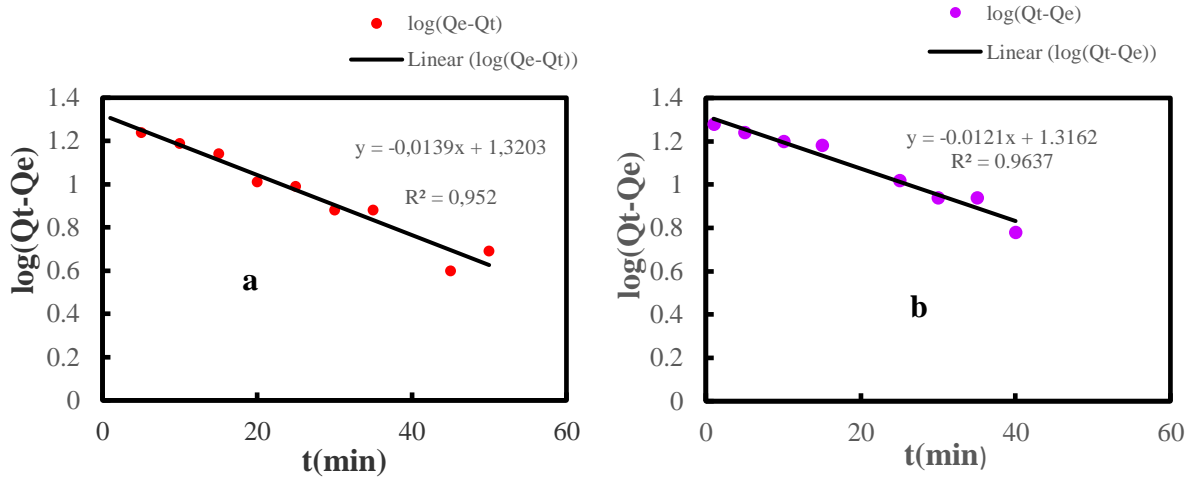


Figure IV.10 :a) Application du modèle du pseudo-premier ordre pour RC,b) Application du modèle du pseudo-premier ordre pour CV

IV.6.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

La linéarisation de l'équation (IV. 04) s'écrit :

$$t/qt = 1/(K_L \cdot q_e^2) + 1/q_e \cdot t$$

Les valeurs des paramètres du mode, q_e k_2 pour chaque adsorbant, sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des courbe linéaire $t/qt=f(t)$, illustrées par la figure IV.13

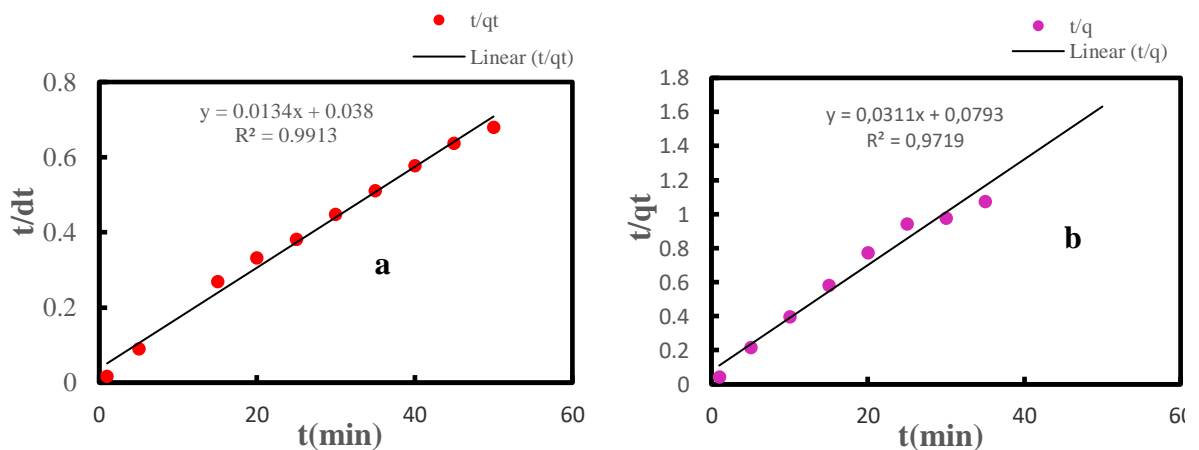


Figure IV.11 : a)Application du modèle du pseudo-second ordre pour RC,b) Application du modèle du pseudo-second ordre pour CV

Tableau IV.02 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de la fuchsine sur le RC et CV

Pseudo-premier order						Pseudo-second order					
RC			CV			RC			CV		
K ₁	Q _t	R ²	K ₁	Q _t	R ²	Q _e	K ₂	R ²	Q _e	K ₂	R ²
0.0139	57	0.9525	0.0121	41.26	0.9637	1.09	22.108	0.9913	1.2	8.757	0.9719

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la modélisation cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption. Les résultats obtenus pour linéarisation de deux modèle pseudo-premier ordre et pseudo-seconde ordre (figure IV.10 ; IV.11 ; tableaux IV.02) de corrélation de R² montrent que le modèle de pseudo-seconde ordre plus convenable pour les deux colorants RC et CV avec des coefficients 0.9913 ; 0.9719 respectivement.

IV.7 Conclusion

Les tests expérimentaux pour les deux colorant RC et CV par le matériau adsorbant montrent, d'une manière l'efficacité importante de ce matériau en élimination de ce type des polluants avec des taux d'adsorption quasi-total de 90 %

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste à l'élimination de deux colorants anionique Rouge Congo (RC) et Crystal Violet (CV) sur un charbon actif préparé à partir un déchet végétal, afin d'évaluer l'efficacité du matériau adsorbant, qui peut être appliqué dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

L'étude de l'adsorption de deux colorants sur le matériau adsorbant a été effectuée en mode statique, les effets de quelque paramètres expérimentaux qui peuvent affecter le processus d'adsorption ont été également évalué. L'ensemble des résultats obtenus durant cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le matériau adsorbant est efficace pour les deux colorants, toutefois la cinétique d'adsorption de CV plus rapide mais RC le plus important, le temps d'équilibre est atteint au bout de 60 min pour CV qui correspond à taux d'élimination presque totale, alors que l'équilibre est atteint au bout de 1h25 min pour RC, avec un taux de rétention de 92,2 % pour RC et 47% pour CV

- Les isothermes d'adsorption du RC sur le matériau adsorbant sont de types S

- L'augmentation de la dose de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention. Autrement dit, une diminution de la masse du matériau adsorbant entraîne une amélioration dans le rendement de fixation pour le deux colorants

- L'élévation du pH du milieu réactionnel entraîne une légère amélioration pour la quantité adsorbée de RC, la capacité d'adsorption augmente de 82.45 à 85.47 mg/g quand le pH passe de 1 à 2. Pour le colorant de CV, l'effet est remarquable sur la capacité d'adsorption pour les valeurs de pH basiques, la quantité adsorbée du CV a été baissé de 241.67 à 248.01 mg/g quand le pH passe de 10 à 12.

- La capacité d'adsorption s'améliore avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant RC, meilleur résultats ont été obtenus 48.28 avec la forte concentration de 30 mg/l

- Le modèle de Freundlich plus convenable pour le colorant de RC.

- Le modèle de pseudo-second ordre plus convenable pour les deux colorants RC et CV.

Enfin sur le plan pratique, les résultats obtenus durant de cette étude montrant que le matériau adsorbant étudié peut être un agent adsorbant intéressant pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

Résumé

Dans ce travail, nous avons fait une étude d'adsorption de colorant synthétisés anioniques Rouge Congo (RC) et de colorant synthétisés cationique Crystale Violet (CV)) dans milieu aqueux sur un charbon actif préparé à partir d'un déchet végétal. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la capacité d'adsorption des colorants (RC) et (CV) : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la dose d'adsorbant. Les données sont exploitées à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich. Et des modèles de cinétique du pseudo premiere-ordre et pseudo seconde-ordre L'ensemble des résultats obtenus durant de cette étude montre que le matériau adsorbant étudié peut être un agent adsorbant intéressant pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

Mots clés : Adsorption, Charbon actif, Colorants, dépollution, eaux .

ملخص

في هذا العمل، أجرينا دراسة امتزاز لاثنتين من الأصباغ المركبة الأنيونية (و أحمر الكونغو) والمركبة الكاتيونية في وسط مائي على الكربون النشط محضر من النفايات النباتية . أولاً، درسنا تأثير المعلمات التجريبية المختلفة على القدرة امتصاص الأصباغ وقت التلامس، وتركيز الجزيء الممتص، ودرجة الحموضة للمحلول، وجرعة الممتزات. تم استغلال البيانات باستخدام نماذج لونغمير وفراندليش و حركية الرتبة الاولى والرتبة الثانية أظهرت جميع النتائج التي تم الحصول عليها خلال هذه الدراسة أن المادة الممتصة التي تمت دراستها يمكن أن تكون عامل ممتاز مثير للاهتمام لإزالة تلوث المياه بالأصباغ.

الكلمات المفتاحية : امتصاص، كربون نشط، إزالة التلوث، ماء

Abstract

In this work, we made an adsorption study of two anionic synthesized dyes Congo Red (RC) and cationic synthesized dyes Crystale violet (CV) in aqueous medium on an activated carbon prepared from vegetable waste. First, we studied the influence of different experimental parameters on the adsorption capacity of the dyes (RC) and (CV): the contact time, the concentration of the adsorbed molecule, the pH of the solution, the adsorbent dose. The data are exploited using Langmuir and Freundlich models .And kinetic of pseudo first order and secede order. All the results obtained during this study show that the adsorbent material studied can be an interesting adsorbent agent for the depollution of water contaminated by dyes.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Dyes, depollution, water.