

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI  
TIZI OUZOU**



**Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en  
Chimie**

**Spécialité : Chimie**

**Option : Chimie de l'environnement**

*Intitulé*

***Traitement des eaux résiduaires renfermant  
des colorants textiles par matériaux  
biodégradables***

**Présenté par**

**M<sup>elle</sup> ZIDANE YAMINA**

Devant le jury composé de :

|  |                           |                  |
|--|---------------------------|------------------|
| <b>M<sup>r</sup> TEZKRATT Said;</b>      | <b>M.C.A. ; UMMTO</b>     | <b>President</b> |
| <b>M<sup>me</sup> LEMLIKCHI Wahiba ;</b> | <b>M.C.B. ; UMMTO</b>     | <b>Encadreur</b> |
| <b>M<sup>r</sup> MECHERRI Med-OIMAR</b>  | <b>Professeur ; UMMTO</b> | <b>Examineur</b> |
| <b>M<sup>r</sup> SALHI Ahmed</b>         | <b>M.A.A. ; UMMTO</b>     | <b>Examineur</b> |

*Année universitaire : 2013 – 2014*

## Remerciements

*En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force de finaliser ce travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée de Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je tiens à remercier vivement madame W. LEMLIKCHI, Maître de conférence à l'UMMTO, qui a accepté de m'encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et je lui exprime ma profonde gratitude pour son suivi constant, ses conseils pour avoir dirigé la réalisation des expériences, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.*

*Ce fut un très grand plaisir de travailler avec elle, durant la préparation de ce travail.*

*Sans ses encouragements je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation.*

*Qu'elle reçoive l'expression de mes remerciements les plus sincères.*

*J'exprime ma profonde gratitude au Directeur du LCAGC Monsieur S.TEZKRATT, Maître de Conférences à l'UMMTO, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury.*

*Toute ma gratitude et mes remerciements vont à Monsieur M.O. MECHERRI, professeur à l'UMMTO, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur A. SALHI, Maître assistant chargé de cours à l'UMMTO et expert en plastiques et ingénierie mécanique à T.O., pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences département chimie et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Résumé

L'objet de notre étude est l'adsorption du colorant textile BS (Bleu Solophenyl GL; CI direct blue) sur des adsorbants naturels (peaux d'orange, de grenade et de banane). La cinétique et les isothermes d'adsorption ont été utilisées pour identifier les mécanismes de la rétention. Les expériences ont été réalisées en batch sous agitation constante après détermination des paramètres influençant les phénomènes, tels que le temps d'équilibration, le pH, la masse d'adsorbant, la concentration initiale en colorant et l'effet de sel.

Les résultats obtenus ont été modélisés selon les équations cinétiques du pseudo-premier ordre et/ou du pseudo-second ordre. Les résultats expérimentaux de la réaction globale s'avèrent parfaitement ajustables au pseudo-second ordre avec une bonne corrélation. Les isothermes d'adsorption ont montré que la rétention du colorant BS s'effectue en monocouches sur la surface de l'adsorbant, suivant le modèle de Langmuir.

**Mots-clés :** Adsorption, adsorbants naturels, colorant textile, isothermes, modèles.

### **Abstract:**

The purpose of our study is the adsorption of the textile dye BS (Blue Solophenyl GL, CI Direct Blue) on natural adsorbents (orange, pomegranate and banana peels). The kinetics and the adsorption isotherms were used to identify the retention mechanisms. The experiments were performed in batch under constant agitation after determining the parameters influencing the phenomena such as the equilibration time, the pH, the mass of adsorbent, the initial concentration of dye and the salt effect. The results were modeled using the kinetic equations of the pseudo-first-order and / or pseudo-second order. The experimental results of the overall reaction are proven to be perfectly adjustable to the pseudo-second order with a good correlation. The adsorption isotherms show that the retention of the BS dye occurs as monolayers on the surface of the adsorbent according to the Langmuir model.

**Keywords:** Adsorption, natural adsorbents, textile dye, isotherms, models.

# Sommaire

## Chapitre I : Généralité sur la pollution de l'eau

|  |   |
|--|---|
| I-1. Définition de la pollution de l'eau :.....                  | 3 |
| I-2. Les sources principales de la pollution de l'eau :.....     | 3 |
| I-2-1. Pollution urbaine :.....                                  | 3 |
| I-2-2. Pollution agricole :.....                                 | 3 |
| I-2-3. Pollution industrielle :.....                             | 4 |
| I-2-4. Pollution thermique:.....                                 | 4 |
| I-3. Les principaux types de polluants présent dans l'eau :..... | 4 |
| I-4. Les normes des rejets:.....                                 | 6 |
| I-5. Les conséquences de la pollution de l'eau :.....            | 7 |

## Chapitre II : Généralités sur les effluents textiles

|  |    |
|--|----|
| II-1. L'industrie textile :.....                           | 8  |
| II-2. Les activités textiles et les rejets associés :..... | 8  |
| II-2-1. L'activité mécanique :.....                        | 9  |
| II-2-2. La finition textile (ou ennoblissement) : .....    | 9  |
| II-3. Les matières colorantes :.....                       | 10 |
| II-3-1. L'origine de la matière colorante :.....           | 11 |
| II-3-2. Définitions des colorants :.....                   | 11 |
| II-3-3. Caractéristiques des colorants :.....              | 12 |
| II-4. Classification des colorants synthétiques.....       | 12 |
| II-4-1. Classification chimique : .....                    | 12 |

---

|  |    |
|--|----|
| II-4-1-1. Les colorants azoïques.....                      | 13 |
| II-4-1-2. Les colorants anthraquinoniques :.....           | 13 |
| II-4-1-3. Les phtalocyanines .....                         | 14 |
| II-4-2. La classification tinctoriale :.....               | 14 |
| II-5. Toxicité des colorants :.....                        | 16 |
| II-6. Impact environnemental des effluents textiles :..... | 17 |
| II-6-1. Les effets à court terme :.....                    | 17 |
| II-6-1-1. Eutrophisation:.....                             | 17 |
| II-6-1-2. Sous-oxygénation:.....                           | 17 |
| II-6-1-3. Couleur, turbidité, odeur:.....                  | 17 |
| II-6-2. Effets à long terme :.....                         | 18 |
| II-6-2-1. La persistance:.....                             | 18 |
| II-6-2-2. Bio-accumulation :.....                          | 18 |

### **Chapitre III :Procédés de traitement des effluents textiles**

|  |    |
|--|----|
| III-1. Les méthodes chimiques:.....  | 20 |
| III-1-1. Procédés d'oxydation classique :.....                               | 20 |
| III-1-2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....                         | 20 |
| III-1-3. Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques :..... | 20 |
| III-2. Les méthodes biologiques :.....                                       | 21 |
| III-2-1. Le traitement biologique en mode aérobie :.....                     | 22 |
| III-2-2. Le traitement biologique anaérobie :.....                           | 22 |
| III-3. Les traitements physiques :.....                                      | 22 |
| III-3-1. Filtration sur membrane :.....                                      | 22 |

---

|  |    |
|--|----|
| III-3-2. La coagulation-floculation : .....      | 23 |
| III-3-3. L'adsorption: .....                     | 23 |
| III-3-3-1. Les types d'adsorption : .....        | 24 |
| III-3-3-1-1. Physisorption : .....               | 24 |
| III-3-3-1-2. La Chimisorption: .....             | 24 |
| III-3-3-1-3. Les isothermes d'adsorption : ..... | 24 |

#### **Chapitre IV : L'adsorption sur des supports biologique**

|   |    |
|---|----|
| VI-1. Traitements classiques et biosorption : .....     | 26 |
| IV-2. Définition de la biosorption : .....              | 26 |
| IV-3. Définition des biosorbants : .....                | 26 |
| IV-4. Les biosorbant d'origine agro-alimentaire : ..... | 27 |
| IV-4-1. Les écorces d'oranges : .....                   | 27 |
| IV-4-1-1. Origine des écorces d'orange : .....          | 28 |
| IV-4-1-2. Structure morphologique de l'orange : .....   | 28 |
| IV-4-1-3. Composition de l'écorce d'orange : .....      | 28 |
| IV-4-2. Les écorces de grenade : .....                  | 29 |
| IV-4-2-1. Origine de grenadier : .....                  | 29 |
| IV-4-2-2. Structure morphologique de grenade.....       | 29 |
| IV-4-2-3. Composition des écorces de grenade : .....    | 30 |
| IV-3-3. Les écorces de banane : .....                   | 30 |
| IV-3-3-1. Origine des écorces de banane : .....         | 30 |
| IV-3-3-2. Composition de la peau de banane : .....      | 30 |

**Chapitre V : Matériels et méthodes**

|  |    |
|--|----|
| V-1. réactifs et matériels utilisés : .....  | 31 |
| V-1-1. solution du colorant : .....  | 31 |
| V-1-1-1. Détermination de $\lambda_{\max}$ .....   | 32 |
| V-1-1-2. La courbe d'étalonnage de colorant BS : .....   | 33 |
| V-1-2. Les déchets utilisés : .....  | 33 |
| V-1-2-1. Préparation des sorbants utilisés : .....   | 35 |
| V-2-1-1. Le séchage : .....  | 35 |
| V-1-2-1-2. Lavage : .....  | 35 |
| V-1-2-1-3. Broyage : .....   | 36 |
| V-1-2-1-4. Tamisage : .....  | 36 |
| V-1-2-2. Caractérisation des matériaux sorbants utilisés : .....                                   | 36 |
| V-1-2-2-1. Détermination du point de charge nulle des sorbants : .....                             | 36 |
| V-1-2-2-2. Variation du pH d'eau distillée en contact avec les matériaux sorbants utilisés : ..... | 37 |
| V-1-2-2-3. L'effet du pH sur les matériaux sorbants utilisés : .....                               | 41 |
| V-2. Méthodes : .....  | 42 |
| V-2-1. Les expériences de sorption : .....   | 42 |
| V-2-2. Principe de la spectroscopie UV-visible : .....   | 42 |

**Chapitre VI : Résultats et discussion**

|  |    |
|--|----|
| VI-1. Effet de la quantité d'adsorbant : .....               | 43 |
| VI-2. Effet de la concentration initiale en colorant : ..... | 46 |
| VI-3. Etude cinétique : .....                                | 46 |

|  |           |
|--|-----------|
| VI-4. Isotherme d'adsorption : .....                   | 54        |
| VI-4-1. L'isotherme de Langmuir : .....                | 56        |
| VI-4-2. L'isotherme de Freundlich : .....              | 59        |
| VI-5. Effet de la force ionique : .....                | 61        |
| VI-6. Effet du pH sur la capacité de rétention : ..... | 61        |
| VI-7. Effet de la température : .....                  | 65        |
| <b>Conclusion générale</b> .....                       | <b>66</b> |
| <b>Références bibliographiques</b>                     |           |

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure II.1 : La molécule d'azobenzène (colorant de type azoïque).....   | 13 |
| Figure II.2 : La molécule anthraquinone.....   | 13 |
| Figure II.3 : La molécule phtalocyanines.....  | 14 |
| Figure II.4 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau (P.SERVAIS, 1999).....              | 18 |
| Figure III.1 : Les différents types d'isotherme d'adsorption.....  | 25 |
| Figure IV.1 : La morphologie de l'orange.....  | 29 |
| Figure IV.2 : Les constituants de la grenade.....  | 30 |
| Figure V.1 : Structure de Bleu Solophényle GL au milieu neutre ( $\text{HBS}^{4-}$ ), acide ( $\text{H}_3\text{BS}^2$ ), et basique ( $\text{BS}^{5-}$ ).....    | 31 |
| Figure V.2 : Spectre visible du colorant BS étudié (concentrations en colorant 25 mg/l et 50 mg/L).....  | 32 |
| Figure V.3 : Courbe d'étalonnage de colorants BS.....  | 33 |
| Figure V.4 : Testes préliminaires d'adsorption du colorants BS sur des déchets biodégradables.....   | 34 |
| Figure V.5 : Matériaux déchets utilisées et leur apparence après lavage et séchage : a. les écorces d'orange ; b. la peau de grenade ; c. la peau de banane..... | 35 |

## Liste des figures

---

|   |    |
|---|----|
| Figure V.6 : Poudre de matériaux sorbant testé broyé et lavé (a. écorces d'orange ; b. peau de grenade ; c. peau de banan).....   | 36 |
| Figure V.7: Courbes $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ pour la détermination du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) des différents adsorbants testés : a. peau de grenade ; b. peau d'orange ; c. peau de banane.....  | 38 |
| Figure V.8 : Evolution du pH d'une eau distillée en présence des matériaux sorbants. ( $m_{\text{banane}} = 0,4 \text{ g}$ ; $m_{\text{orange et grenade}} = 1 \text{ g}$ ; $V = 100 \text{ m}$ ; $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ; granulométrie $\leq 5 \text{ mm}$ ).....   | 39 |
| Figure V.9 : Evolution du pH d'une eau distillée en présence des trois matériaux sorbants utilisés à différentes valeurs du pH. ( $m=0,4 \text{ g}$ de l'adsorbant banane et $1 \text{ g}$ des adsorbants orange et grenade ; $V=100 \text{ m}$ ;, $T^\circ=25^\circ\text{c}$ ; granulométrie $\leq 5 \text{ mm}$ ).....  | 40 |
| Figure V.10 : observation de l'eau distillée en présence des trois matériaux sorbants testés à $\text{pH} \geq 11$ après 1 heure d'agitation.....   | 41 |
| Figure VI.1 : Influence de la quantité initiale de l'adsorbant sur la d'adsorption de colorant BS sur les trois adsorbants utilisés.....  | 44 |
| Figure VI.2 : Influence de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption du colorant BS sur les supports testés .....  | 45 |
| Figure VI.3. Cinétique de sorption du colorant bleu solophényle GL (BS) par différents sorbants. (a) $q_t = f(\text{temps})$ ; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$ ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; masse de l'adsorbant = $1 \text{ g}$ pour l'orange et grenade et $0,4 \text{ g}$ pour banane; $T^\circ = 25^\circ\text{c}$ ; $\text{pH}_i$ de la solution ; granulométrie : $0,3 - 0,5 \text{ mm}$ ; agitateur va et vient)..... | 48 |

## Liste des figures

---

|  |    |
|--|----|
| Figure.VI.4 : Présentation du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre de l'adsorption de colorant BS sur l'orange, grenade, et banane.....  | 51 |
| Figure VI.5 : Présentation du modèle cinétique de pseudo-second-ordre de l'adsorption de colorant BS sur l'orange, grenade, et banane.....   | 52 |
| Figure VI.6 : Isotherme d'adsorption du colorant BS sur l'orange, grenade, banane.....   | 54 |
| Figure VI.7 : Modèle linéaire de Langmuir de l'adsorption du colorant BS sur l'orange, grenade, et banane. (Colorant BS (20 mg/L), m de l'adsorbant= 1 g pour l'orange et grenade et 0,4 g pour banane; $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ ; pH de la solution).....   | 56 |
| Figure VI.8 : Modèle linéaire de Freundlich de l'adsorption du colorant BS sur l'orange, grenade, et banane. (Colorant BS (20 mg/L), m de l'adsorbant= 1 g pour l'orange et grenade et 0,4 g pour banane; $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$ ; pH de la solution).....   | 58 |
| Figure VI.9 : Influence de la concentration initiale en sel sur l'adsorption du colorant BS ; les trois adsorbants testés : a. grenade ; b. orange ; c. banane. ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ ; $m_{\text{orange et grenade}} = 1 \text{ g}$ ; $m_{\text{banane}} = 0,4 \text{ g}$ ; granulométrie $\leq 0,5 \text{ mm}$ ; $\text{pH}_i$ de la solution).....         | 60 |
| Figure VI.10 : Variation de pH de la solution de BS en fonction de temps pour les trois adsorbants avec électrolyte (G : grenade ; O : orange ; B : banane ; $C_0 = 20 \text{ mg/l}$ ; $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; $\text{NaCl} = 0,1 \text{ M}$ ; $m_{\text{grenade et orange}} = 1 \text{ g}$ ; $V = 100 \text{ ml}$ ; $m_{\text{grenade et orange}} = 0.4 \text{ g}$ ; agitateur va et vient)..... | 63 |
| Figure VI.11.: Influence de la température sur l'adsorption de colorant BS sur les trois matériaux (G : Grenade ; O : Orange ; B : Banane. ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ) ; $m = 1 \text{ g}$ pour l'orange et grenade et $m = 0,4 \text{ g}$ pour banane ; $\text{NaCl} = 0,1 \text{ M}$ ; volume= 100 ml).....  | 65 |

## Liste des figures

---

## Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| Tableau I-1 : classification des polluants de l'eau selon leurs tailles.....  | 05 |
| Tableau I-2 : Les normes de rejets textiles en Algérie (JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE, 2006).....  | 06 |
| Tableau II-1 : présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés.....   | 10 |
| Tableau II-2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise, (JUSTER, 1962).....   | 12 |
| Tableau II-3 : Récapitulation des différentes classes de colorants utilisées à l'industrie de textiles et leurs caractéristiques.....   | 15 |
| Tableau III-1: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile (EASTON J.R, 1995).....  | 19 |
| Tableau III- 2: Avantages et inconvénients des procédés chimiques.....  | 21 |
| Tableau V-1: La Valeur de $\lambda_{max}$ à deux concentrations différentes du colorant utilisé.....  | 32 |
| Tableau V-2 : Valeurs du $pH_{zpc}$ des différents matériaux adsorbants testés.....   | 39 |
| Tableau VI-1: pH final des trios adsorbants.....  | 48 |
| Tableau VI-2 : paramètre cinétiques d'adsorption du colorant BS à différents concentrations pour les trois adsorbants (peau de grenade (1 g/100 ml), peau d'orange 1 g/100 ml) et peau de banane (0,4 g/100 ml) ; $T^{\circ} = 25^{\circ}C$ ; $pH_i$ de la solution)..... | 53 |

## Liste des tableaux

---

|  |    |
|--|----|
| Tableau VI-3 : Les paramètres caractéristiques de Langmuir et Freundlich.....  | 58 |
| Tableau VI-4 : Observation du comportement de colorant BS en milieu fortement acide, neutre et basique (t = 1h)..... | 62 |

## 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 perturbent le cycle de l'eau, mettant en danger le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les eaux usées se chargent en substances chimiques non biodégradables se qui favorise leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Ainsi, la contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité dans l'industrie textile en particulier, les eaux résiduaires étant l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes phréatiques.

En effets, les rejets textiles chargés en matières colorantes constituent une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés dans la biosphère sans traitement préalable, ce qui engendre des effets néfastes sur la flore et la faune aquatique, et entraîne aussi la contamination des populations humaines et animales lors de la consommation de ces eaux non traitées.

La protection de l'environnement et la dépollution des eaux est devenue donc une préoccupation majeure de notre société, ainsi que l'amélioration des méthodes de dépollution, se basant sur la réduction des facteurs sources de pollutions ce qui conduit à de nombreux travaux de recherches, tant au niveau fondamental qu'appliqué.

Parmi les travaux consacrés à ce but, on trouve le recyclage et la valorisation des matières premières et des déchets qui sont devenus plus que jamais un impératif majeur pour la préservation de la biosphère, les chercheurs se consacrant à la transformation des déchets végétaux en vue de les valoriser en produits à haute valeur ; dans le but de traiter d'autres déchets.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant synthétique utilisé dans l'industrie textile : le bleu solophényle GL (BS) ; le colorant est fourni par l'unité COTITEX de Draa Ben KHEDDA d'industrie textile en Algérie. Les trois

## Introduction générale

---

matériaux utilisés sont des déchets d'origine agricole : les peaux d'orange (Thomson), les écorces de grenade et les pelures des bananes.

Ce manuscrit comporte deux grandes parties:

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur la pollution de l'eau ainsi que sur ses origines et ses conséquences ; et aussi des généralités sur les effluents textiles et les colorants synthétiques, et finalement, les procédés de traitement et de dépollution adaptés aux effluents chargés de colorants, notamment la biosorption.

La deuxième partie est constituée par les expériences de traitement par biosorption du colorant textile BS sur les matériaux déchets d'origine naturels tel que : la peau d'orange et de grenade ainsi de banane.

L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention des colorants y est décrite et discutée.

Une conclusion générale est enfin donnée en fin de manuscrit, ainsi que nos premières interprétations.



**Partie bibliographique**



**Chapitre I :**

**Généralité sur la pollution de l'eau**

# **Chapitre I : Généralité sur la pollution de l'eau**

## **I-1. Définition de la pollution de l'eau :**

La pollution de l'eau constitue toute modification des caractéristiques de l'eau au cours de son utilisation, où elle s'appauvrit ou s'enrichit en substances de toutes sortes, et présente un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Les effets néfastes peuvent avoir lieu à tous les niveaux (sanitaire, écologique) et provoquent l'augmentation de la turbidité de l'eau et l'envasement des retenus d'eaux.

## **I-2. Les sources principales de la pollution de l'eau :**

Selon l'origine de la pollution on distingue différentes sources principales de la pollution de l'eau ainsi que tous ces types de pollution peuvent se rencontrer simultanément:

### **I-2-1. Pollution urbaine :**

Ces effluents urbaine sont un mélange d'eaux usées contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères) ; ils sont principalement domestiques et les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées [GERARD GROSCAUDE, 1999]. Mais aussi ils sont le résultat de la collecte des eaux usées des activités artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines qui sont ainsi diluées.

### **I-2-2. Pollution agricole :**

L'agriculture sur tous les axes est responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. L'activité agricole modifie fortement la qualité et la dynamique de l'eau dans le milieu, par la transformation du couvert végétal, le travail du sol, l'apport de fertilisants chimiques (nitrates et phosphates) et de pesticides utilisés contre les insectes prédateurs et rongeurs.

Le cycle de l'eau et de ses composés sont donc altérés par l'agriculture. De même que les sols et les eaux dans de nombreuses régions du monde se dégradent progressivement, avec la croissance de la production agricole au moyen de l'agrochimie et la mécanisation [FRANÇOIS LAURENT, 2013].

### I-2-3. Pollution industrielle :

La pollution industrielle est à l'origine des déchets solides et liquides engendrés lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Ces effluents industriels proviennent principalement de la consommation de l'eau dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils et des ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [B. MAHDJOUR, 2010]. En général, ces effluents polluants constituent un risque d'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, et causent l'accumulation de ces polluants dans la chaîne alimentaire [OLIVIER ATTEIA, 2005].

### I-2-4. La pollution thermique:

La pollution thermique peut être due au réchauffement de l'eau par les centrales thermiques industrielles ou par l'utilisation de l'eau pour le refroidissement de diverses installations telle que les industries agro-alimentaires, les centrales nucléaires et électriques. L'émission d'une eau propre mais chaude dans un milieu naturel peut créer une pollution ce qui engendre l'appauvrissement des eaux en oxygène, et cause des actions stimulant la vitesse de multiplication des algues et la prolifération bactérienne [A. LOWE, 1995]. C'est le phénomène d'eutrophisation qui empêche l'oxygénation des eaux et provoque la destruction de la flore et la faune.

### I-3. Les principaux types de polluants présent dans l'eau :

Il existe une variété des polluants dans les effluents néfastes qui peuvent être classés selon leurs tailles qui se présente dans le tableau I-1 [SPERANDIO. M, 1998].

Parmi ces différentes composantes polluantes on distingue :

- Ø **Matière organique** : Cette matière organique se trouve présente dans le cycle de l'eau provenant des effluents domestiques ou des rejets industriels [EMILIAN KOLLER, 2004]. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents. Ainsi, les MO peuvent adsorber d'autres molécules organiques comme les pesticides et inhiber leur dégradation. Elles peuvent également former des complexes solubles ou insolubles avec certains éléments métalliques, ce qui ne favorise pas leur traitement.

*Tableau I-1 : classification des polluants de l'eau selon leurs tailles :*

| Classification   | Diamètre des particules (µm) | Caractéristiques   | Exemple de composé   |
|------------------|------------------------------|--|--|
| Soluble          | <0,08                        |  | Carbohydrates simples, acides aminés, acides gras volatiles, protéines, polysaccharides. |
| Colloïdale       | 0,08-1                       | Limite entre la phase solide et la phase soluble                                   | Graisses, bactéries libres, débris cellulaires.  |
| Supra-Colloïdale | 1-100                        | Matières fine en suspension visible à l'œil nu, contribue à la turbidité de l'eau. | Fibre cellulosique, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macro protéines.             |
| Particules       | >100                         | Composé grossiers  |  |

### Ø Les matières en suspension (MES):

Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et qui sont de taille comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-8}$  mm, ce qui lui confère un aspect trouble et cause la diminution de la luminosité, et donc freinent la photosynthèse qui contribue à l'aération de l'eau (eutrophisation). Les espèces végétales se développent plus difficilement, et souffrent de la désoxygénation du milieu aquatique [A. LOWE, 1995].

### Ø Les sels minéraux :

C'est la matière qui n'est pas organique c'est à dire qu'elle ne contient généralement pas de carbone. Lors des concentrations importantes, des sels minéraux dans les eaux, cette eau devient polluée ce qui nuit à leur potabilité et limite leur usage industriel [D. BORCARD, 2006].

### Ø Les détergents synthétiques:

Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. On trouve les phosphates, surtout le pyrophosphate de sodium ou de potassium qui sont utilisées dans certains détergents car ils ont une action adoucissante sur l'eau. Ces produits phosphatés évacués dans les eaux ménagers participent au phénomène d'eutrophisation, de même que la non biodégradabilité des constituants organiques poly-ramifiés entraîne une accumulation de la matière organique dans les milieux récepteurs.

### I-4. Les normes des rejets:

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque polluant, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des polluants présents. Ces valeurs sont établies dans le but de protéger les milieux contre les rejets chargés en différents types de polluants avec des concentrations très élevées qui peuvent avoir des effets très néfastes sur l'équilibre des milieux récepteur. [JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE, 1993].

**Tableau I-2 :** Les normes de rejets textiles en Algérie [JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE, 2006].

| Paramètres                         | Unité | Valeurs limites | Valeurs limites anciennes installations |
|------------------------------------|-------|-----------------|---|
| Température                        | °C    | 30              | 30                                      |
| PH                                 | -     | 6,5-8,5         | 6,5-8,5                                 |
| DBO5                               | mg/L  | 35              | 40                                      |
| DCO                                |       | 120             | 130                                     |
| Matière décantable                 |       | 0,4             | 0,5                                     |
| Matière non dissoute               |       | 35              | 40                                      |
| Substances toxique bioaccumulables |       | 0,005           | 0,01                                    |
| Manganèse                          |       | 1               | 1,5                                     |
| Couleur                            | mg/L  | 25              |   |

**I-5. Les conséquences de la pollution de l'eau :**

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en plusieurs catégories principalement : sanitaires, écologiques, esthétiques, agricoles, industrielles.

Les conséquences sanitaires d'une pollution sont variables dans le temps puisque 'il ne s'agit pas toujours de problèmes de toxicité immédiate et qu'elle est en fonction de l'usage de l'eau: par exemple, la pollution d'une nappe non exploitée n'a aucune conséquence sanitaire immédiate, mais peut en avoir longtemps après, si on utilise cette eau pour l'alimentation en eau potable (A. E. P.) [D. GAUJOUS, 1993]. Elle peut être causée par l'ingestion des poissons intoxiqués, à un simple contact avec le milieu aquatique (cas de nombreux parasites) ou par la consommation des plantes ayant la capacité de stocker des substances toxiques contenues dans l'eau, ce qui peut provoquer des maladies digestives, des atteintes au foie et aux reins. Cette toxicité peut également être mortelle en cas de dépassement des doses létales.

En outre dans les pays en voie de développement, les populations n'ont pas d'autre choix qu'utiliser et consommer une eau de qualité hygiénique médiocre. Les conséquences pour la santé peuvent être dramatiques, ainsi l'OMS estime que les maladies transmises par l'eau causent la mort de plus de plusieurs milliers, d'enfants chaque année [CHARLINE WANDJI, 2010].

Les conséquences de la pollution de l'eau ne se traduisent pas uniquement par les impacts sanitaires néfastes mais aussi touche tout le biotope que se soit la faune ou la flore ; par la réduction des potentialités d'exploitation du milieu (pêche, aquaculture, tourisme, ...), le dépérissement des forêts, perturbation de l'image d'un milieu (par exemple, par des bouteilles plastiques), changement de la texture du sol (complexes argilo humiques), de la flore bactérienne, des cultures et contamination du bétail par l'utilisation des eaux non traitées. Enfin le développement industriel peut donc être stoppé ou retardé par la pollution de l'eau qui est utilisé en quantités très importantes [D. GAUJOUS, 1993].



**Chapitre II :**

**Généralités sur les effluents textiles**

## **Chapitre II : Généralités sur les effluents textiles**

Les industries textiles et de la tannerie sont les secteurs les plus consommateurs d'eau et les plus générant d'une pollution importante en eaux résiduaires. Selon un rapport publié en 2000 par la fédération des industries du textile, la consommation en pigments et colorants de ce secteur en Algérie dépasse les 4012 tonnes annuellement, la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 16356 tonnes/an. L'alimentation en eau des unités de textiles ayant des activités de teintures et d'impression, se fait à partir des réseaux de distribution publics avec un total de 4808700 m<sup>3</sup>/an et à partir de puits ou de forages privés, avec un total de 763000 m<sup>3</sup>/an [CENTRE D'ACTIVITE REGIONALES POUR LA PRODUCTION PROPRE, 2002].

Les eaux résiduaires de l'industrie de textile sont chargées en différentes sortes de polluants où elle présentent généralement des problèmes de couleur, de température relativement élevée et de concentrations élevées en DBO<sub>5</sub>, de DCO, est en solides en suspension, avec une toxicité et une conductivité élevées. Leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, de pigments, des produits auxiliaires et de procédés utilisés.

### **II-1. L'industrie textile :**

L'industrie textile représente l'une des filières industrielles les plus compliquées. Ce secteur fragmenté et hétérogène est dominé par une majorité de petites et moyennes entreprises, dont les exigences sont largement dictées par les trois principales utilisations finales : l'habillement, les textiles d'ameublement et l'application industrielle.

### **II-2. Les activités textiles et les rejets associés :**

La filière textile et habillement est constituée d'un grand nombre d'activités, qui couvrent le cycle de fabrication dans son entier, à commencer par la production de matières premières (fibres chimiques) allant jusqu'aux matériaux semi-finis (fils, tricots et tissus avec leur processus d'ennoblissement) pour aboutir aux produits finaux et ceux destinés au consommateur (tapis, linge de maison, vêtements et les textiles à usage industriel). Donc ces activités multiples, peuvent être subdivisées en deux types d'activités: activité mécanique et activité d'ennoblissement.

**II-2-1. L'activité mécanique :**

Elle regroupe les activités de préparation de la laine, de filature, et de tissage qui se défini par :

**-Préparation de laine :** Il s'agit d'une opération destinée à éliminer la poussière de la laine afin d'améliorer le rendement d'élimination des polluants par la laveuse [VITO, 1998].

**-Filature :** Opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.

**-Tissage ou tricotage :** C'est l'entrecroisement des fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus [I BROSSARD, 1997].

**II-2-2. La finition textile (ou ennoblissement) :**

Elle regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts. C'est la partie ennoblissement qui est la plus concernée en matière de consommation d'eau et de rejet de colorants, solvants, apprêts et substances utilisées pour la préparation des fibres.

**-le désencollage :** Cette technique est utilisée sur le tissu pour éliminer les composés (encollages) appliqué sur les fils pour faciliter leur tissage.

**-le débouillissage :** Egalement connu sous le terme de dégraissage atmosphérique ou sous pression, a pour but l'extraction d'impuretés présentes dans la fibre brute.

**-le blanchement :** il a pour but de décolorer les fibres textiles, où il y'aura l'élimination de la couleur d'origine.

**-Le mercerisage :** Se réalise dans le but d'améliorer la résistance à la traction, la stabilité dimensionnelle et la brillance du coton.

**-La Teinture :** Elle est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme, différente de sa teinte habituelle.

**-L'impression :** elle est similaire à la teinture, mais la couleur d'impression n'est appliquée qu'à des zones définies afin d'obtenir le dessin désiré.

-**Les apprêts** : Le terme "d'apprêt" couvre tous les traitements qui servent à donner aux textiles les propriétés d'usage final souhaitées. [I BROSSARD, 1997].

-**Le finissage** : Permet d'améliorer la qualité des tissus. Il varie selon l'usage auquel ils sont destinés. Il est effectué mécaniquement ou chimiquement.

Toutes ces activités sont fortement consommatrices en énergie et en eau mais aussi très polluantes. Le tableau II-1. Représente toutes ces activités et les rejets résultants.

*Tableau II-1 : Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés.*

| Activités  | Rejets associés   |
|--|---|
| Préparation de la laine  | Rejets liquide fortement chargés en MES et MO   |
| filature   | - aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin)<br>- rejets gazeux constitués essentiellement de poussières.  |
| Tissage/tricotage  | - présence de poussières ; présence d'agents d'encollage<br>faible consommation en eau  |
| Ennoblement :<br>-Pré -traitement<br>-Le blanchement<br>-Teinture<br>-Impression | - Rejets contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires.<br>- 50 % de la pollution organique ; 70 % du volume des effluents liées à l'ennoblissement.<br>- présence d'organochlorés dans les eaux de blanchiment<br>- de colorants non fixés dans les eaux de teinture,<br>- colorants, liants, adjuvants, épaississant dans les eaux d'impression. |

### II-3. Les matières colorantes :

Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, et très chargés en grandes quantités de matières organiques en suspensions. Les traitements biologiques, se sont révélés inefficaces pour l'élimination des colorants synthétiques qui sont non biodégradables [MD. TAMEZ UDDIN et al., 2009]. Et on doit donc rechercher d'autres procédés de décoloration.

### II-3-1. L'origine de la matière colorante :

Pendant très longtemps, les colorants ont été extraits du milieu naturel (origine végétale et animale). Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle.

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général [EMILIAN KOLLER, 2004], qui a permis le remplacement progressif des colorants naturels par des teintures artificielles.

### II-3-2. Définition des colorants :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et la capacité d'être fixée sur un support [PERRIN. R et SCHARFF J. P, 1995].

En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses [M. FLANDRIN-BLETTY, 1991]. Ce sont des molécules organiques composées de trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice [A.D. LAURENT et *al.*, 2010] ; Le chromophore représente le site actif du colorant, capable d'absorber l'énergie lumineuse due essentiellement à la localisation spatiale des atomes qui les constituent et par l'excitation des électrons de ces atomes, et qui absorbent des ondes électromagnétiques [A.D. LAURENT et *al.*, 2010]. A cette étape le chromophore devient un chromogène [M. FLANDRIN-BLETTY, 1991]. La deuxième partie du colorant est auxochrome qui permet la fixation des colorants sur les substrats donc dont l'effet est complémentaire à celle du chromophore. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter la coloration du colorant, parmi les groupements auxochromes on trouve les groupes amine (-NH<sub>2</sub>) et hydroxyle (-OH). Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant [A.D. LAURENT et *al.*, 2010].

### II-3-3. Caractéristiques des colorants :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). Les chromophores sont des groupes aromatiques conjugués (systèmes  $\pi$ ), comportant des électrons  $n$  (non liants) ou des

complexes de métaux de transition, [CAPON, 1999]. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau II-2.

**Tableau II-2:** Relation entre la fréquence absorbée et la couleur complémentaire transmise, [JUSTER, 1962].

| $\lambda$ longueur d'onde absorbée (Å) | Couleur observé (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                        |
| 6400 (rouge)                           | bleu-vert                   |
| 7300 (pourpre)                         | vert                        |

#### II-4. Classification des colorants synthétiques :

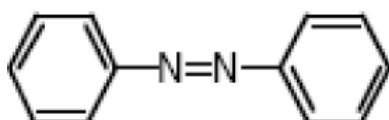
Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes.

##### II-4-1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. Les colorants textiles les plus utilisés appartiennent aux classes des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques et des phtalocyanines [CREPY M.N, 2004].

### II-4-1-1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) découvert par P.Griess en 1858 unissant deux groupements alkyles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo (figure II.1).

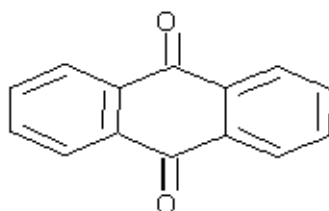


*Figure II.1 : La molécule d'azobenzène (colorant de type azoïque).*

### II-4-1-2. Les colorants anthraquinoniques :

Leurs formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. Les acides anthraquinoniques sont les matières importantes pour la synthèse de ces colorants.

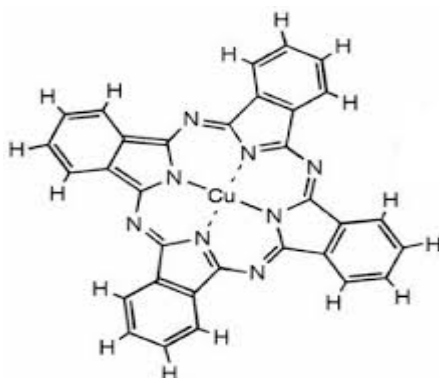
La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [M. STOLTE et M. VIETH, 2001] figure II.2.



*Figure II.2 : La molécule anthraquinone  
(9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)*

### II-4-1-3. Les phtalocyanines

Elles ont structure complexe obtenues par réaction du dicyanobenzène sur un atome métallique central (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). La phtalocyanine de cuivre est la plus utilisée à cause de sa grande stabilité. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [M. STOLTE et M. VIETH, 2001] figure II.3.



*Figure II.3 : La molécule phtalocyanines ( phtalocyanine de cuivre).*

### II-4-2. La classification tinctoriale :

L'industrie teinturière préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, la classification tinctoriale est basée sur la force de liaison colorant/substrat qu'elle soit du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente ; donc cette classification est définie par les auxochromes.

Le tableau II.3 représente les classes de colorants (classés selon la classification tinctoriale) les plus utilisées dans l'industrie textile.

**Tableau II-3 :** Récapitulation des différentes classes de colorants utilisées à l'industrie de textiles est leurs caractéristiques [CHEBLI DERRADJI, 2012] :

| Colorant                      | Application  | Systèmes   |
|-------------------------------|--|--|
| acides                        | - polyamide (70 à 75 %)<br>- laine (25 à 30 %)<br>soie, fibres acryliques  | azoïques   |
| mordant                       | - laine, soie  | Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation   |
| métallifères                  | fibres polyamides  | Mono-Azoïques<br>Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni,Cu)  |
| Directs                       | - viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton   | Azoïques,<br>longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose                  |
| Basiques (cationiques)        | Fibres : acryliques, polyamide   | Azoïques<br>contiennent un groupe amine quaternaire  |
| au Soufre                     | coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie   | structure chimique exacte n'est pas toujours connue  |
| de Cuve et leurs Leuco-esters | teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques | indigoïdes et anthraquinoniques  |
| Dispersés                     | Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique  | - Azoïques 50%<br>- Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone.<br>- l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible |
| Réactifs                      |  | Azotiques,<br>ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile      |

### II-5. Toxicité des colorants :

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagène et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques, ainsi que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, à l'exception de ceux à groupement amine libre [BROWN M.A et DEVITO S.C, 1993]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont mutagènes et cancérigènes [CHUNG K.T et *al.*, 1981 ; ROSENKRANZ H.S et KLOPMAN G, 1990].

Ces groupements amines aromatiques cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) altèrent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, un changement de l'information génétique avec des mutations ramenant donc à une traduction des informations génétiques anormales qui se traduisent par des cellules anormales et par conséquent le cancer [H. ZOLLINGER, 1991]. Par ailleurs, on a observé une augmentation du nombre de cancers de la vessie chez des ouvriers de l'industrie textile, reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

Des réactions allergiques, dermatologiques ont été prouvées également suite à une exposition à quelques colorants dispersés [SPECHT K et PLATZEK T, 1995].

La toxicité des colorants sur la flore et la faune aquatique ont été étudiées et il a été montré que les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents d'industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A [KEBICHE OUNISSA, 1996 ; WALSH G.E et *al.*, 1980].

## **II-6. Impact environnemental des effluents textiles :**

En effet, les effluents textiles sont une combinaison complexe de facteurs provenant de différents procédés de l'industrie, tels que les types de fibres, et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés ; dont les sels, les détergents et les acides organiques . [ZOLLINGER.H, 1991].

Tous les impacts liés à la pollution de l'eau par les rejets textiles sont résumés sous les effets à court et à long terme.

### **II-6-1. Les effets à court terme :**

#### **II-6-1-1. Eutrophisation :**

La dégradation des colorants sous l'action des microorganismes des éléments nutritifs tels que le phosphore, l'azote et les nitrates sont libérés, ainsi leur présence en excès dans les milieux aquatique provoquent la prolifération anormale de la flore (plantes aquatiques, algues fixées ou en suspension dans l'eau), ce qui contribue de suite à la modification et à la dégradation du milieu. Ces modifications se résument par la réduction de la transparence de l'eau (eau verte), et une désoxygénation par inhibition de la photosynthèse [USGS, 2006]. De même que ces végétaux, en mourant, vont constituer un apport nutritif supplémentaire pour les bactéries. Elles vont se multiplier et consommer encore plus l'oxygène dissous dans l'eau.

#### **II-6-1-2. Sous-oxygénation :**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu par des rejets pollués, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [S.E. MANAHAN, 1994].

#### **II-6-1-3. Couleur, turbidité, odeur :**

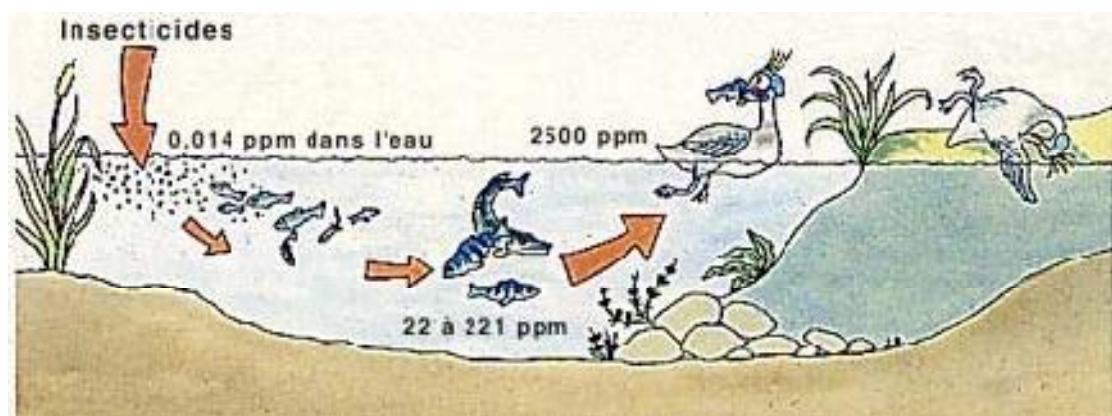
L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs et de colorations anormales, ce qui diminue considérablement les qualités organoleptiques de l'eau, qui devient impropre à la consommation.

**II-6-2. Effets à long terme :****II-6-2-1. La persistance :**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés non biodégradables [P. COOPER, 1995]. D'où leur persistance.

**II-6-2-2. Bio-accumulation :**

Les colorants sont persistants (bio-persistance) dans les organismes vivants car ils ne sont pas métabolisés et les organismes ne disposent pas des mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'ils sont absorbés, et seront donc accumulés et stockés. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme peuvent accumuler des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations présenter initialement dans l'eau. (Illustration du phénomène de bioaccumulation des pesticides (Figure II.4).



**Figure II.4 :** Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [ P.SERVAIS, 1999].



**Chapitre III:**

**Procédés de traitement des effluents textiles**

### Chapitre III : Procédés de traitement des effluents textiles

Des rejets organiques toxiques proviennent des quantités plus ou moins importantes de colorants qui sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre (Tableau III.1) au cours des différentes étapes de teinture, d'impression dans l'industrie textile ce qui nécessite une technique de dépollution adaptée [C. RAGHAVACHARYA, 1997 ; SHENG, H.L et *al.*, 1993 ; W.W. ECKENFELDER, 1992].

*Tableau III-1: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [EASTON J.R, 1995].*

| Classe de colorant | Fibre utilisée | Degré de fixation (%) | Pertes dans l'effluent (%) |
|--------------------|----------------|-----------------------|----------------------------|
| Acide              | Polyamide      | 80 – 95               | 5 – 20                     |
| Basique            | Acrylique      | 95 - 100              | 0 – 5                      |
| De cuve            | Cellulose      | 80 - 95               | 5 – 20                     |
| Direct             | Cellulose      | 70 - 95               | 5 – 30                     |
| Dispersé           | Synthétique    | 90 - 100              | 0 - 10                     |
| Réactif            | Cellulose      | 50 - 90               | 10 - 50                    |
| Soufré             | Cellulose      | 60 - 90               | 10 - 40                    |
| Métallifère        | Laine          | 90 - 98               | 2 - 10                     |

Le traitement des rejets textiles fait intervenir une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

La deuxième étape de traitement est réalisée dans les industries textiles [S. BARCLAY et C. BUCKLEY, 2000], et se divisent en trois types: physique, chimique et biologique [T. KURBUS et *al.*, 2002].

### III-1. Les méthodes chimiques:

#### III-1-1. Procédés d'oxydation classique :

Les composés organiques dangereux présents en faibles concentrations sont traités par des techniques d'oxydation chimiques qui sont réalisées avant les procédés biologiques pour diminuer la charge des polluants persistants non biodégradable [W.W. ECKENFELDER, 1992]. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'ozone ( $O_3$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et le chlore. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium ( $NaClO$ ) [K. Hamada et *al.*, 1998].

La dégradation chimique des colorants par les procédés de l'oxydation classique se réalise en modifiant la forme chimique. Ainsi la modification de la formule chimique des colorants engendre des modifications sur le caractère général de solubilité ; donc le colorant devient insoluble et peut s'éliminer par précipitation, ou soluble et être transformés en nouveaux produits moins toxiques.

#### III-1-2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques [OZCAN A et *al.*, 2008]. Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les colorant, [GLAZE et *al.*, 1987 ; ANDREOZZI et *al.*, 1999 ; LOPEZ et *al.*, 2000 ; OPPENLANDER, 2003] ce qui provoque leur dégradation en  $CO_2$  et  $H_2O$  au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels.

#### III-1-3. Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques :

Le tableau III- 2 résume les avantages et les inconvénients des traitements chimiques, dont le principal avantage réside dans le faible coût de réalisation et d'entretien de la plupart des dispositifs.

*Tableau III- 2: Avantages et inconvénients des procédés chimiques.*

| Procédé                | Avantages  | Inconvénients  |
|------------------------|--|--|
| Précipitation          | Mise en œuvre relativement faible  | Production de boue importante  |
| Hypochlorite de sodium | Élimination rapide des colorants ; coût très abordable ; manipulation simple               | Production de sous-produits cancérigènes                               |
| Ozone                  | Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants | Courte durée de vie ; produit relativement cher                        |
| Peroxyde d'hydrogène   | Coût abordable   | Stabilité à l'eau pure, donc nécessité d'utiliser un catalyseur        |
| Réactif de Fenton      | Efficace pour l'élimination des colorants résistant à la biodégradation                    | Forte production de boue   |
| Electrochimie          | Élimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants                  | Coût énergétique élevé   |
| Photochimie            | Élimination des colorants, sans production de boue   | Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits |

### III-2. Les méthodes biologiques :

Les microorganismes constituent le moyen biologique naturel qui permet l'épuration et la dépollution des sites de la biosphère, que ce soit l'eau ou le sol, contaminés par les différents types de polluants, à condition que ce polluant est non persistant dans la nature et est sensible à la biodégradation par les micro-organismes. Cette décontamination des milieux se réalise soit en aérobie ou bien en anaérobie selon les souches et la diversité de la microflore présente dans le milieu à épurer.

La dégradation des colorants par voie biologique est basée sur la biotransformation par les souches microbiennes. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non

biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle

ou complète des colorants par voie biologique [ADOSINDA M et *al.*, 2003 ; LOPEZ C et *al.*, 2004].

### **III-2-1. Le traitement biologique en mode aérobie :**

Ce type de traitement s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [R.K. SANI et U.C. BANERJEE, 1999] mais les colorants azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs sont persistants et résistent à ce mode de traitement [U. PAGGA et *al.*, 1994 ; H.R. HITZ et *al.*, 1987]. La décoloration observée dans ces cas n'est attribuée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

### **III-2-2. Le traitement biologique anaérobie :**

Dans ce type de traitement, la décoloration des colorants azoïques est réalisée par rupture de la double liaison entraînant une destruction du chromophore mais cela permet la production des composés amines intermédiaires plus toxiques puisque la minéralisation complète n'est pas réalisable dans ce type de traitement [E. WEBER et N.L. WOLFE, 1987 ; C.M. CARLIELL et *al.*, 1995]. VENCESLAU et *al.* ont estimé la réduction de la coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 % [M.C. VENCESLAU et *al.*, 1994].

### **III-3. Les traitements physiques :**

#### **III-3-1. Filtration sur membrane :**

Ce procédé est utilisé pour la dépollution, au cours de laquelle les polluants sont retenus en amont d'une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer pour produire un perméat purifié en aval, et un concentré qui reçoit les impuretés organiques en amont. Selon l'effluent désiré, et selon la taille des impuretés on constate la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [J.S. TAYLOR et E.P. JACOBS, 1996].

La nanofiltration est un procédé qui permet la séparation des colorants réactifs dans des bains de teinture par un filtre moléculaire et retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [J.S. TAYLOR et *al.*, 1996 ; B. VANDER BRUGGEN et *al.*, 2003]. L'ultrafiltration réduit la DCO et des solides en suspension [C. ANSELME et E.P. JACOBS, 1996].

### III-3-2. La coagulation-floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour réduire la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant le traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [MCKAY G et *al.*, 1987]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui permet de déstabiliser les fines particules colloïdales ou des solides fins en suspension et facilite leur agglomération en formant des floes. Par la suite, un floculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant de s'élargir et d'entrer en contact plus facilement et donc d'accroître le taux de captage des floes lors du traitement par filtration [COLIN LAFFLEUR, 2008].

Des coagulants inorganiques tels que l'alun donnent des résultats satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [S. BARCLAY et C. BUCKLEY, 2000 ; P.C. VENDEVIVERE et *al.*, 1998].

### III-3-3. L'adsorption:

C'est un phénomène physico-chimique qui permet le transfert de la matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide. L'adsorption sur le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peut être utilisé pour éliminer plusieurs colorants des effluents textiles, mais reste très limitée pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, les colorants à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [C. RAGHAVACHARYA, 1997]. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, et que la plupart des adsorbants ne peuvent

pas réduire tous les colorants, le charbon actif est donc utilisé pour la réduction de la couleur [LAMBERT S.D et *al.*, 1997 ; RAMAKRISHNA K.R et *al.*, 1997].

### III-3-3-1. Les types d'adsorption :

#### III-3-3-1-1. Physisorption :

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz, elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface, la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée. La physisorption est prédominante à de basses températures et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible [S. COLOMBANI-BOSINCO, 1997].

#### III-3-3-1-2. La Chimisorption :

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, se déplacer librement en surface, ce qui génère de fortes énergies, l'adsorption qui est alors favorisée par les températures élevées.

#### III-3-3-1-3. Les isothermes d'adsorption :

BRUNAUER à classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux (figure III.1) :

**Type 1** : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe  $m = f(p/p_0)$  approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat.

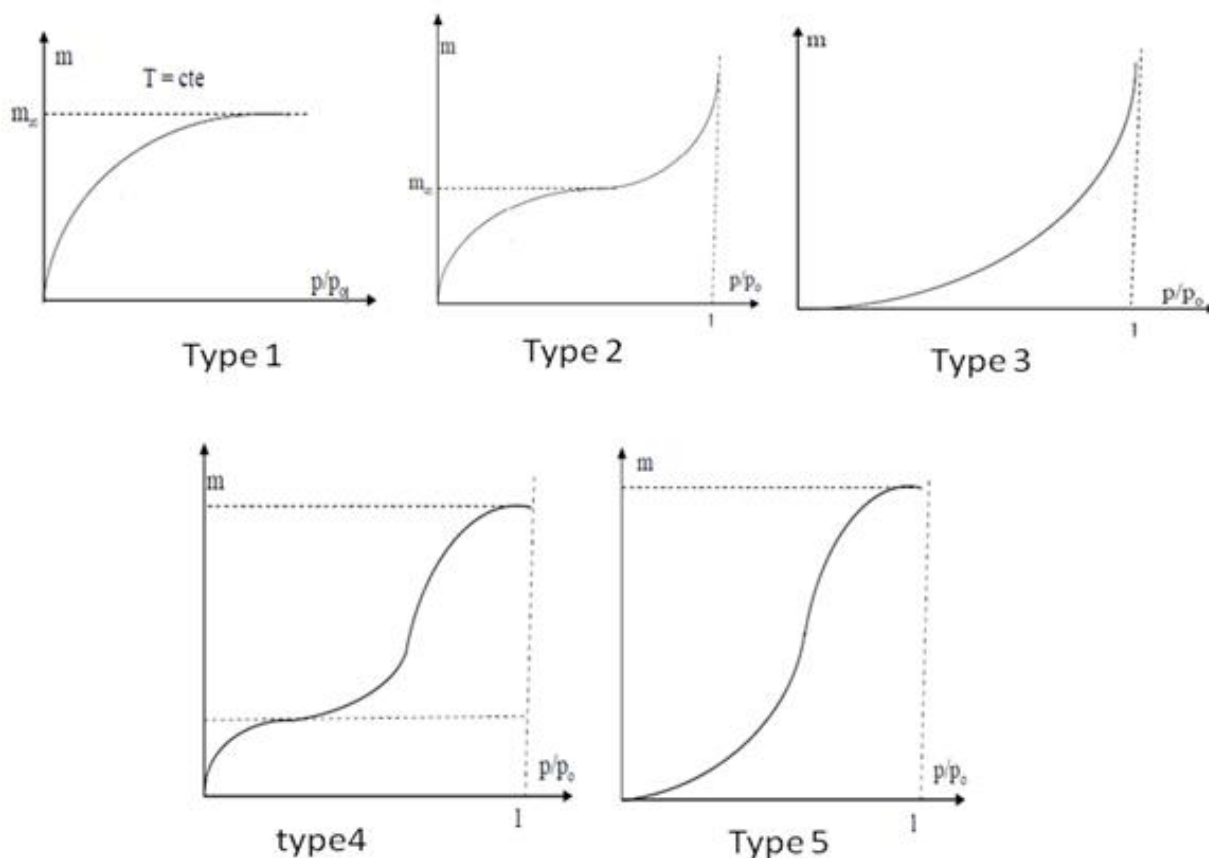
**Type 2** : La courbe  $m = f(P/P_0)$  admet une asymptote pour  $P/P_0 = 1$ . C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe

correspond à une adsorption mono-moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

**Type 3** : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que  $P/P_0$  tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.

**Type 4** : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour  $P/P_0 = 1$ . Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

**Type 5** : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de  $P/P_0$ . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.



*Figure III.1 : Les différents types d'isotherme d'adsorption.*



**Chapitre IV :**

**L'adsorption sur des supports biologique**

## Chapitre IV : L'adsorption sur des supports biologique

### VI-1. Traitements classiques et biosorption:

Les méthodes conventionnelles utilisées pour le traitement des eaux résiduelles contenant des colorants, des composés aromatiques, des métaux lourds sont généralement chères et parfois inefficaces surtout pour des volumes importants d'eaux résiduelles ayant des concentrations relativement réduites en composés volatils [SCHIEWER. S et PATIL. S.B, 2008]. Par conséquent des méthodes d'obtention de biosorbants ayant une fonctionnalité améliorées sont toujours en cours de développement.

### IV-2. Définition de la biosorption :

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à adsorber des ions métalliques, colorants ainsi que des éléments radioactifs [K. KADIRVELU et *al.*, 2008]. La biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu, l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses, et la capacité de fixation par certains matériaux déchets d'origine agro-alimentaire. Ces biosorbants sont efficaces pour le traitement des effluents industriels, à un coût économiquement acceptable [DIARD P, 1986].

### IV-3. Définition des biosorbants :

Les biosorbants sont des composés organiques qui sont généralement les polysaccharides dans la formule brute générale est  $C_x(H_2O)_y$ , et qui regroupe une variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone.

Parmi ces polymères on trouve la lignine, la cellulose, l'hémicellulose à côté de composés tels que les lipides, les protéines, les sucres simples, les hydrocarbures contenant différents groupement fonctionnels (acétamide, carbonyle, phénol, amide, amine, sulfhydrile, carboxyle, alcool, ester) [GUPTA et V.K. ALI, 2000] participent à la complexations des métaux, et à l'adsorption des colorants, des atomes, des molécules, des ions et des radicaux polluants de milieux gazeux ou liquides. Quelques-uns des bioadsorbants sont non sélectifs et adsorbent une gamme large de métaux lourds sans priorités spécifique pour certains types.

#### IV-4. Les biosorbants d'origine agro-alimentaire :

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Les déchets forestiers et agricoles constituent donc un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs [S. Chow et *al.*, 1976] ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. Ainsi l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir des conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. On pratique alors à la valorisation de déchets que l'on utilise pour traiter d'autres déchets.

En ce qui a trait à la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que l'écorce de pin pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds [TELES DE VASCONCELOS et GONZALEZ BECA, 1994 ; VAZQUEZ et *al.*, 1994 ; AL-ASHEH et DUVNJAK, 1997 ; AL-ASHEH et *al.*, 2000] ; la sciure de pin pour l'adsorption de colorants métalliques [ÖZACAR et SENGIL, 2005].

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leurs capacités et vitesses d'adsorption sont parfois très proches de celles des charbons actifs commerciaux, dont le coût est prohibitif.

##### IV-4-1. Les écorces d'oranges :

Tous les agrumes font partie du genre *Citrus* et on peut considérer qu'il n'y a qu'une seule « super espèce » qui inclut les citronniers, les limettiers et les orangers. Néanmoins, des noms spécifiques ont été donnés à chacun des membres de la famille des agrumes, les oranges portant le nom de *Citrus sinensis* (L) et présentent différentes tailles et couleurs selon les conditions locales.

#### IV-4-1-1. Origine des écorces d'orange :

Dans le monde, les oranges comptent pour 75% de l'ensemble des agrumes, et l'Algérie peut être considérée comme un producteur important, d'où les grandes quantités de peaux d'orange qui en résultent. L'oranger doux a d'abord été cultivé au Portugal, ramené de Chine lors des Grandes découvertes puis en Espagne et c'est désormais la variété d'oranger la plus largement cultivée dans le monde.

#### IV-4-1-2. Structure morphologique de l'orange :

La structure morphologique de l'orange est constituée de l'extérieur vers l'intérieur de : [ROBERT. J et BRADDOK. A, 1999], de l'écorce et de la pulpe

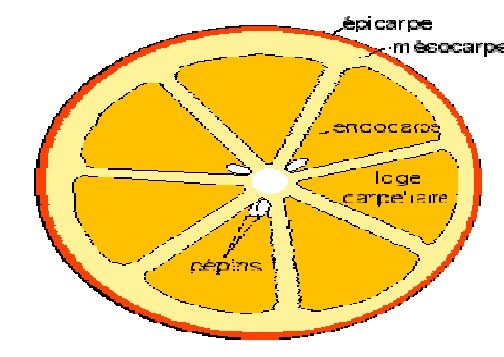
- **L'écorce:** constituée de deux parties:
  - **L'épicarpe:** c'est la partie colorée appelée 'flavedo' elle représente 8 à 10 % du fruit, contient des glandes à huiles essentielles, des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.
  - **Le mésocarpe:** le mésocarpe interne est appelé 'albedo'. il représente 12 à 30 % du fruit, de couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine.
  
- **La pulpe:** c'est la partie comestible représentant 50 à 80 % du fruit.

#### IV-4-1-3. Composition de l'écorce d'orange :

L'écorce d'orange se compose principalement de la cellulose, de l'hémicellulose, des substances de pectine, des colorants de chlorophylle et d'autres composés à faible poids moléculaire comme le limonène, etc. [COOK D et *al.*, 2001]. Dans la cellulose les groupements fonctionnels d'hydroxyle et carboxyle sont considérés comme accepteurs actifs pour les métaux. La modification chimique s'est montrée prometteuse en améliorant la capacité d'échange cationique due à l'augmentation des groupes fonctionnels [XIAOMIN LI et *al.*, 2008]. D'où l'intérêt des écorces d'orange comme adsorbant.



La peau (épicarpe orange + mésocarpe blanc) se sépare bien de la partie charnue (endocarpe).



Les principaux constituants d'orange

*Figure IV.1 : La morphologie de l'orange.*

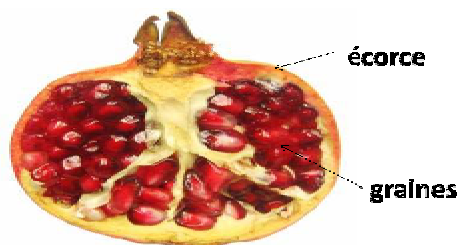
#### IV-4-2. Les écorces de grenade :

##### IV-4-2-1. Origine du grenadier :

Le grenadier est un arbrisseau d'environ 6 m. Originaire d'Iran, il est cultivé depuis 5000 ans environ en Asie occidentale et en Afrique du Nord. Il est réputé pour ses vertus thérapeutiques. En 1500 av. J.-C., le pharaon Thoutmès introduisit le grenadier en Égypte, en provenance du Proche-Orient. Ce sont les berbères qui ont apporté le fruit en Europe, et la ville espagnole de Grenade, fondée au Xe siècle, lui doit son nom.

##### IV-3-2-2. Structure morphologique de la grenade :

La grenade, est une baie ronde, cortiquée, c'est-à-dire à épicarpe cutinisé et dur, de la taille d'une pomme ou d'une orange, de 2 à 12 cm de diamètre [CAZIN F.J, 1868]. L'écorce du fruit du grenadier est également appelée malicorium. Il s'agit de la partie dure du fruit. Son péricarpe, coriace et épais, est non comestible. Il forme une écorce dure, d'un beau jaune à l'intérieur du fruit. Cette baie renferme de nombreuses graines contenues dans des loges, séparées par des cloisons ténues et membraneuses. Toutes ces graines possèdent un mésocarpe charnu et gélatineux, acidulé et sucré, représentant la partie comestible du fruit [BÄRTELS. A, 1998].



*Figure IV.2 : Les constituants de la grenade.*

#### **IV-3-2-3. Composition des écorces de grenade :**

La peau du fruit contient deux importants acides hydroxybenzoïques, l'acide gallique et l'acide ellagique. Elle renferme également des acides hydroxycinnamiques, des dérivés de flavones, molécules de coloration jaune, et des anthocyanidines, responsables de la couleur rouge des grenades. De nombreux ellagitanins sont aussi présents, tels que la punicaline, la punicalagine, la corilagine, la granatine A et la granatine B. [LANSKY E. P et NEWMAN. R. A, 2007]. Ces tanins représentent jusqu'à 28% de la peau du fruit [FOURNIER. P, 1948]. La pelletière pourrait aussi se trouver dans la peau de la grenade.

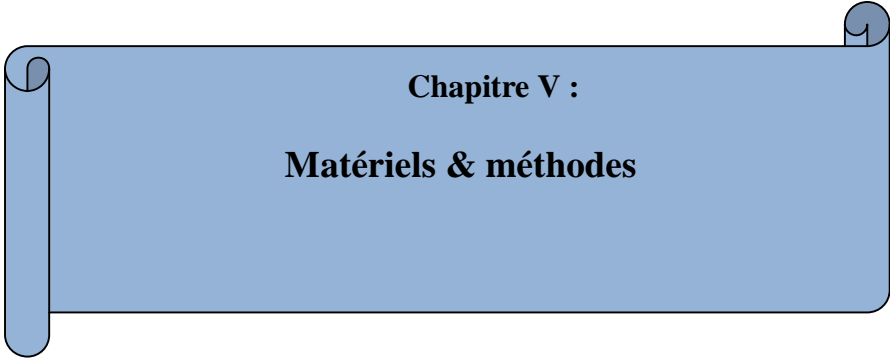
#### **IV-4-3. Les écorces de banane :**

##### **IV-4-3-1. Origine des écorces de banane :**

La banane est le fruit le plus répandu dans presque tous les pays tropicaux. En tant que sous-produits agroalimentaires, il peut être utilisé pour l'alimentation du bétail, mais également comme adsorbant.

##### **IV-4-3-2. Composition de la peau de banane :**

Les peaux représentent environ 30-40g /100g du poids du fruit. Les écorces de banane sont constituées de cellulose, lignine et l'hémicellulose qui représentent les fractions insolubles des fibres et sont variables allant de 7 à 12 g/100 g, de 6.4 à 9.6 g/100 g et de 6.4 à 8.4 g/100 g, respectivement, avec le contenu en pectine s'étalant de 13.0 à 21.7g/100g. Les concentrations de cyanure d'hydrogène (fruits décomposés), qui est une substance extrêmement toxique, et les teneurs d'oxalate dans les écorces de banane sont égales à 1.33 mg/g et 0.51 mg/g respectivement, dans les limites tolérées [PHATCHARAPORN WACHIRASIRI et *al.*, 2009].



**Chapitre V :**  
**Matériels & méthodes**

**V-1. Réactifs et matériels utilisés :****V-1-1. Solution de colorant :**

L'effluent synthétique a été préparé au laboratoire par dissolution dans l'eau distillée du colorant textile direct bleu solophényle GL (BS). Sa dénomination selon le Color Index C.I. Direct blue 71. Est un colorant anionique (figure V.1). [HABIBI. M.H et MIKHAK. M., 2012].

Il est destiné à l'impression des fibres cellulosiques ; son groupe actif est azoïque ; ce colorant nous a été gracieusement fournis par l'entreprise des textiles COTITEX de Draa Ben Khedda Tizi-Ouzou (figure V.1).

En milieu fortement acide, le colorant (HBS) devient incolore. Ce phénomène s'explique par la dégradation des groupements actifs azoïque en groupements amines par protonation avec excès d'acide HCl. Ainsi aux valeurs de pH basique, le colorant ( $\text{HBS}^{4-}$ ) se déprotonne et se stabilise par mésomérie  $\text{BS}^{5-}$  (figure V.1).

Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé une solution mère en colorant BS d'un volume de 1 L à une concentration  $C_0 = 1 \text{ g/L}$ . Pour cela, on a fait dissoudre 1 g de colorant dans 1 litre d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé. Des solutions ont été préparés par dilution de cette solution mère.

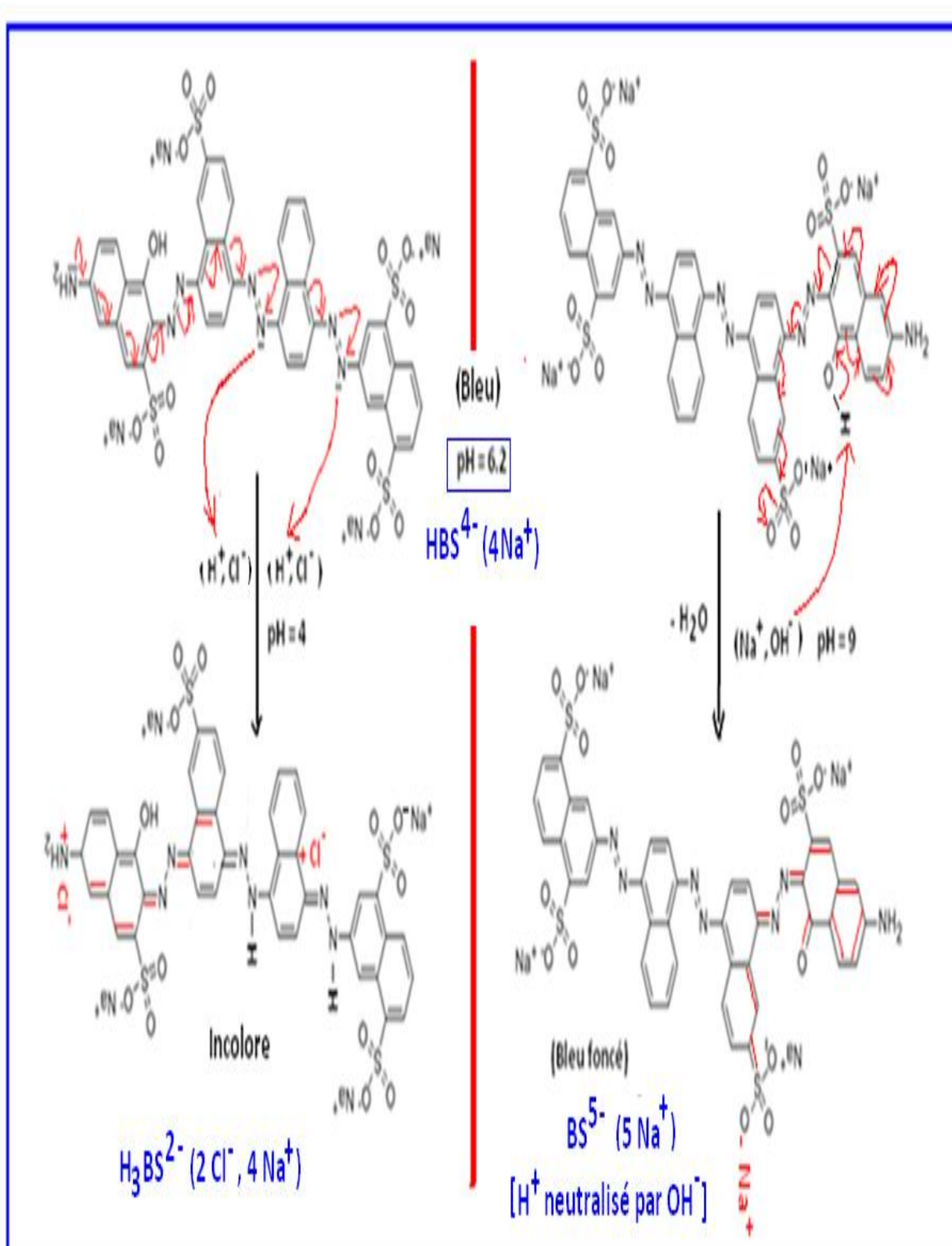


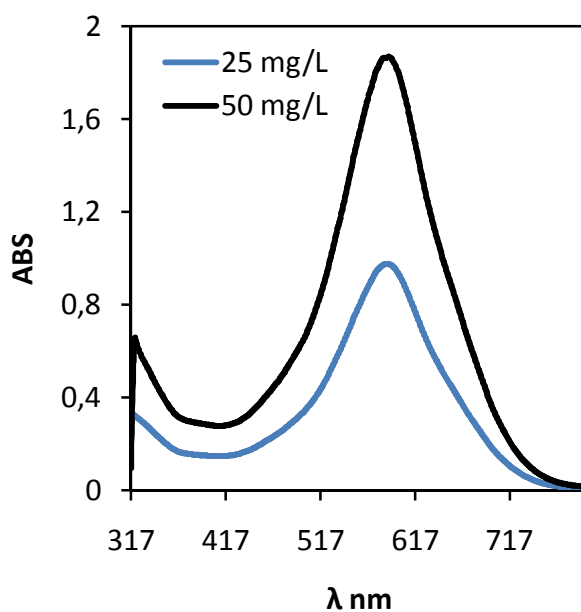
Figure V.1 : Structure de Bleu Solophényle GL au milieu neutre ( $\text{HBS}^{4-}$ ), acide ( $\text{H}_3\text{BS}^{2-}$ ), et basique ( $\text{BS}^{5-}$ )

### V-1-1-1. Détermination de $\lambda_{\max}$

La mesure de  $\lambda_{\max}$  de colorant BS, a été faite avec des solutions de concentrations 25 mg/L et 50 mg/L en colorant préparées par dilution à partir de sa solution mère ( $C_0 = 1$  g/L) obtenue précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau V-1 et sur la Figure V.2.

**Tableau V-1:** La Valeur de  $\lambda_{\max}$  à deux concentrations différentes du colorant utilisé.

| Colorant        | Concentration (mg/L) | $\lambda_{\max}$ (nm) |
|-----------------|----------------------|-----------------------|
| bleu solophényl | 25                   | 587                   |
|                 | 50                   | 587                   |

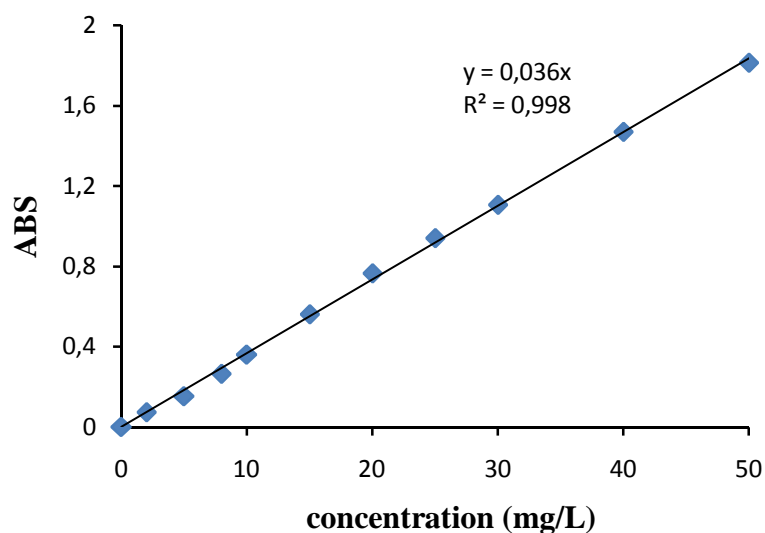


**Figure V.2 :** Spectre visible du colorant BS  
(concentrations en colorant 25 mg/L et 50 mg/L)

La courbe d'étalonnage de colorant est établie afin de déterminer les domaines de concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

**V-1-1-2. Courbe d'étalonnage de colorant BS :**

Pour établir la courbe d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants variait entre 0 et 50 mg/L et les valeurs absorbance = f (Concentration) sont présentés sur la figure V.3.



*Figure V.3 : Courbe d'étalonnage de colorants BS.*

**V-1-2. Les déchets utilisés :**

Depuis longtemps, des matériaux bruts comme certaines plantes, les écorces et coquilles des fruits secs et les graines sont connus en tant que ressources disponibles pour fabriquer des essences naturelles, des arômes, des médicaments et remèdes efficaces. Ainsi ces dernières décennies, leur utilisation est en plein essor comme bioadsorbants pour l'élimination des polluants organiques comme les colorants synthétiques.

Dans le cadre de cette étude, et pour choisir les matériaux déchets qui nous permet de réaliser notre étude de sorption du colorant BS; des essais préliminaires ont été réalisés et présentées par la figure V.4 :

- coquilles de pistaches - colorant BS ;
- les écorces d'orange-colorant BS ;
- les peluches de banane- colorant BS ;
- les écorces de grenade- colorant BS ;
- les coquilles des amandes- colorant BS.



*Figure V.4 : Testes préliminaires d'adsorption du colorants BS sur déchets biodégradables.*

Concernant le choix des déchets utilisés comme sorbants dans ce présent travail, on a pris en considération la disponibilité locale de ces matériaux en grande quantité. Ainsi, les déchets choisis et utilisés dans ce présent travail sont :

- La peau d'orange : Thomson ;
- La peau de grenade ;
- La peau de banane.

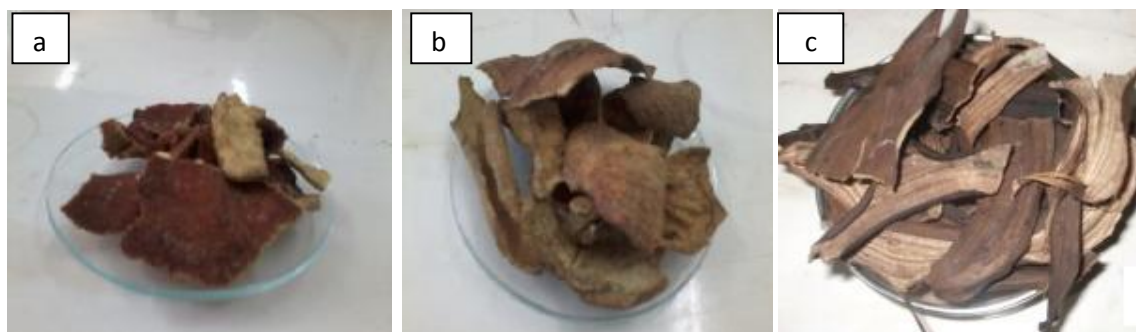
Ces déchets sont d'origine agricole, et sous forme solide. Avant leur utilisation, tous ces déchets ont subi un même traitement préalable.

**V-1-2-1. Préparation des sorbants utilisés :**

Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais d'adsorption dans le cadre de ce travail. La préparation des écorces comporte 4 étapes physiques qui sont: le séchage, le broyage, le lavage et finalement le tamisage

**V-1-2-1-1. Le séchage :**

Les matériaux sont séchés au soleil et à l'air libre et aussi dans l'étuve à 50-60°C pendant quelques jours et découpés en petits morceaux. [AYLA ÖZER et *al.*, 2008 ; H. BENAÏSSA et M.A. ELOUCHDI, 2007]. La figure V.5 présente ses matériaux après séchage.



**Figure V.5 :** les matériaux déchets utilisées et leurs apparences après lavage et séchage :  
*a. les écorces d'orange ; b. la peau de grenade ; c. la peau de banane.*

**V-1-2-1-2. Lavage :**

Les écorces sont lavées avec de l'eau de robinet jusqu'à ce que le filtrat devienne transparent et son pH se stabilise en changeant à chaque fois l'eau.

**V-1-2-1-3. Broyage :**

Après lavage, on sèche dans l'étuve à 50-60°C pendant 24 heures ; par la suite, les écorces sont broyées à l'aide d'un mortier afin d'obtenir des matériaux homogènes, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 1mm. Ces matériaux sont rincés avec l'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24h à une vitesse de 350 tr/min à une température ambiante. Par la suite, ces matériaux ont été à nouveau séchés dans l'étuve à 50-60°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante (figure V.6).



*Figure V.6 : Poudre de matériaux sorbants testés (broyés et lavés)  
(a. écorces d'orange ; b. peau de grenade ; c. peau de banane).*

**V-1-2-1-4. Tamisage :**

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement, au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 1mm, et seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0.5 mm de diamètre ont été considérés pour les essais d'adsorption.

**V-1-2-2. Caractérisation des matériaux sorbants utilisés :****V-1-2-2-1. Détermination du point de charge nulle des sorbants :**

Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (**pHzpc**) (zéro point charge) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle : il caractérise alors

l'acidité ou l'alcalinité de la surface. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de sorption.

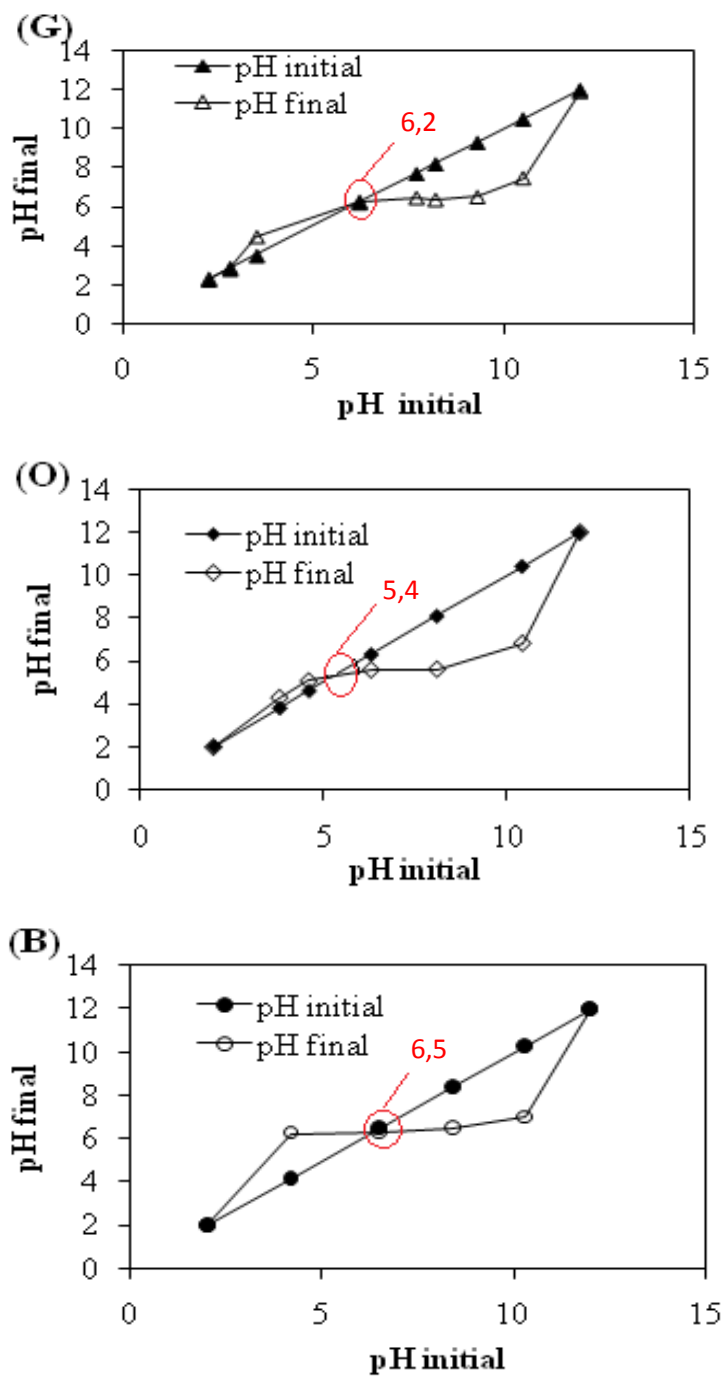
Le point de charge nulle (pH<sub>zpc</sub>) de chaque matériau a été déterminé par la méthode décrite par Garcia [M.A. FERRO-GARCIA et *al.*, 1998] et Sontheimer et *al* [H. SONTHEIMER et *al.*, 198]. Pour cela, nous avons préparé 50 ml de solution de NaCl (0.01M) dans des flacons fermés et on a ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0.1M. On a ajouté ensuite, à chaque flacon, 0.05 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante dans un agitateur va et vient thermostaté pendant 24 heures, et enfin le pH final a été alors mesuré. Le pH<sub>zpc</sub> est le point où la courbe pH final intercepte la courbe de pH initial. Dans notre cas, les résultats obtenus des mesures de ce paramètre sont montrés sur la Figure V.7 et reportés sur le Tableau VI-2.

#### **V-1-2-2. Variation du pH d'eau distillée en contact avec les matériaux sorbants utilisés :**

Avant d'entamer la sorption proprement dite, on a déterminé l'évolution du pH d'une eau distillée en contact avec les différents matériaux étudiés. Pour cela, on a mélangé 100 ml d'eau distillée et 1 g de la poudre des peaux d'orange et grenade et 0,4 g de la poudre des peaux des bananes, l'ensemble est met sous agitation à température ambiante, à un temps suffisant pour déterminer la variation du pH des sorbants utilisées qui est prit chaque 5 min. La figure V.8 montre la variation du pH des trois sorbants utilisés en contact avec l'eau distillée suivi pendant 1h.

On constate que :

- pH<sub>i</sub> diminue pendant 5 min pour grenade et banane ; puis augmente et se stabilise après 45 min pour ces deux matériaux ;
- pH<sub>i</sub> augmente en fonction du temps pour l'orange et se stabilise après 50 min.



**Figure V.7:** Courbes  $pH_{final} = f(pH_{initial})$  pour la détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des différents adsorbants testés : G. grenade ; O. orange ; B. banane.

**Tableau V-2 : Valeurs du  $pH_{zpc}$  des différents matériaux adsorbants testés.**Peaux de grenade  $pH_{zpc} = 6.2$ 

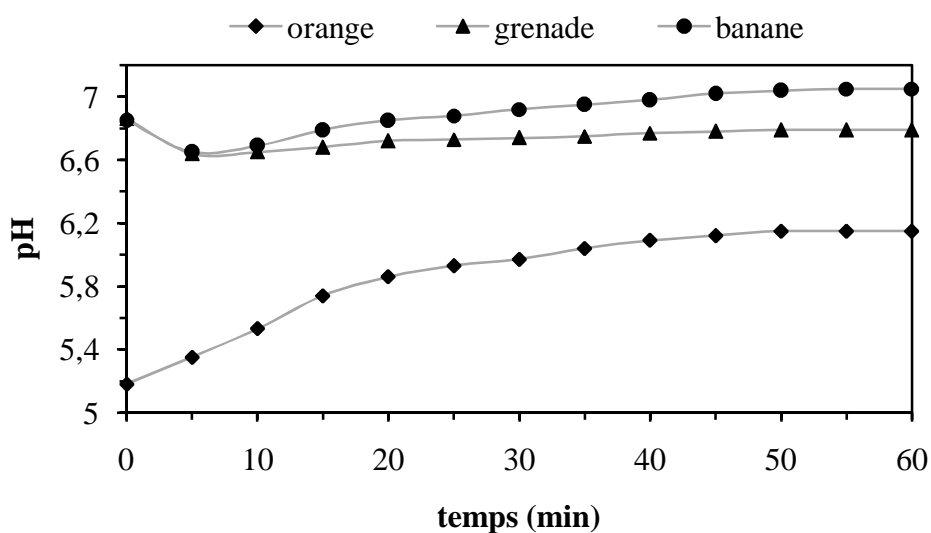
|        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $pH_i$ | 2,24 | 2,8  | 3,5  | 6,2  | 7,7  | 8,2  | 9,3  | 10,5 | 12   |
| $pH_f$ | 2,27 | 2,83 | 4,42 | 6,25 | 6,43 | 6,34 | 7,49 | 7,46 | 11,9 |

Peaux d'orange  $pH_{zpc} = 5.43$ 

|        |   |     |      |     |      |       |    |
|--------|---|-----|------|-----|------|-------|----|
| $pH_i$ | 2 | 3,8 | 4,6  | 6,3 | 8,1  | 10,43 | 12 |
| $pH_f$ | 2 | 4,3 | 5,08 | 5,6 | 5,63 | 6,84  | 12 |

Peaux de banane  $pH_{zpc} = 6.5$ 

|        |   |      |      |      |       |    |
|--------|---|------|------|------|-------|----|
| $pH_i$ | 2 | 4,2  | 6,5  | 8,4  | 10,3  | 12 |
| $pH_f$ | 2 | 6,27 | 6,35 | 6,53 | 7,012 | 12 |



**Figure V.8 :** Evolution du pH d'une eau distillée en présence de matériaux adsorbants. ( $m_{banane} = 0,4 \text{ g}$  ;  $m_{orange \text{ et } grenade} = 1 \text{ g}$  ;  $V = 100 \text{ ml}$  ;  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$  ; granulométrie  $\leq 5 \text{ mm}$ ).

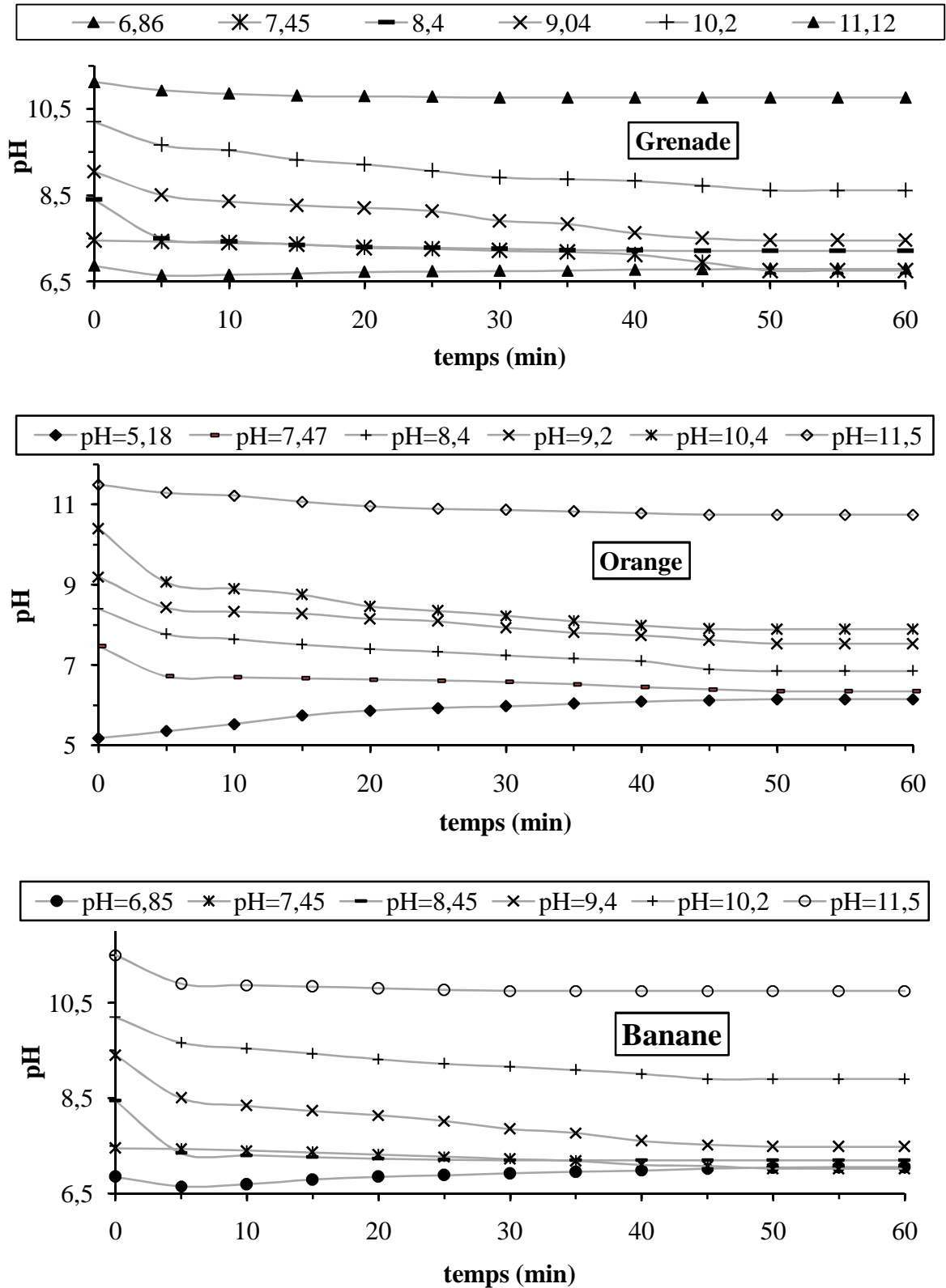


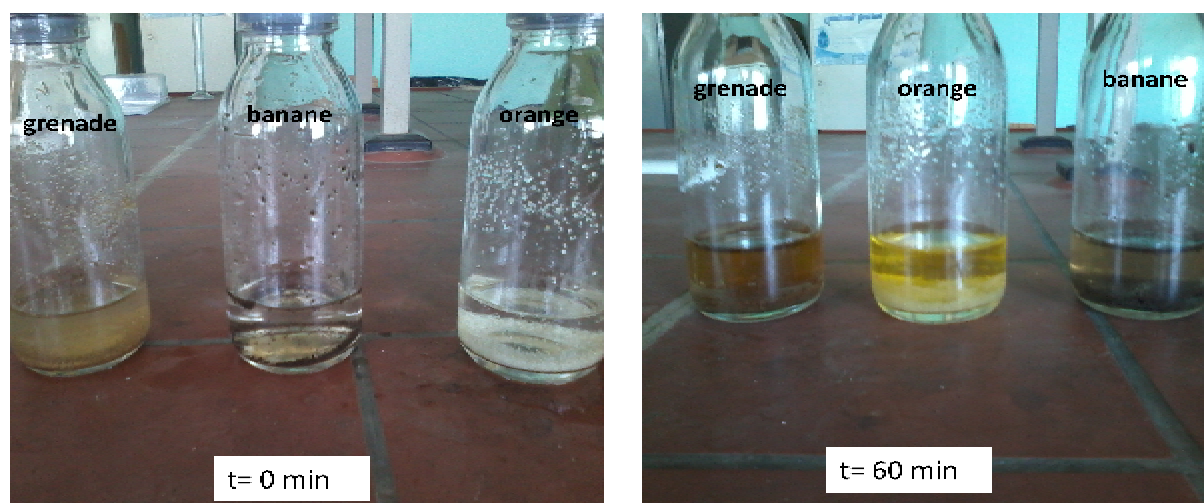
Figure V.9 : Evolution du pH d'une eau distillée en présence des trois matériaux sorbants utilisés à différentes valeurs du pH. ( $m=0,4$  g de l'adsorbant banane et 1 g des adsorbants orange et grenade ;  $V=100$  m ;  $T^{\circ}=25^{\circ}c$  ; granulométrie  $\leq 5$  mm).

**V-1-2-2-3. L'effet du pH sur les matériaux sorbants utilisés :**

Pour vérifier l'effet du pH sur les matériaux sorbants utilisées, on a suivi l'évolution du pH des trois sorbants à différentes valeurs de 6 à 12, dans 100 mL de l'eau distillée à température ambiante, sous agitation à un temps suffisant pour déterminer l'évolution du pH. Les valeurs du pH ont été ajustées par l'utilisation de NaOH (1 N). Les échantillons de sorbants correspondent à 0,4 g de banane et 1 g d'orange et grenade. La figure V.9 montre que :

- Au  $\text{pH}_i$  de la solution, le pH augmente et se stabilise après 50 min pour les trois matériaux.
- Au pH neutre, le pH est stable après 5 min pour les trois adsorbants.
- Au pH basique, entre 8 et 10.5, le pH diminue avec le temps, et se stabilise après 50 min.

Au  $\text{pH} \geq 11$ , le pH est stable mais la solution devient colorée selon le matériau sorbant présenté dans l'eau. Cette observation est montrée par la figure V.10.



**Figure V.10 :** observation de l'eau distillée en présence des trois matériaux sorbants testés à  $\text{pH} \geq 11$  après 1 heure d'agitation.

**V-2. Méthodes :****V-2-1. Les expériences de sorption :**

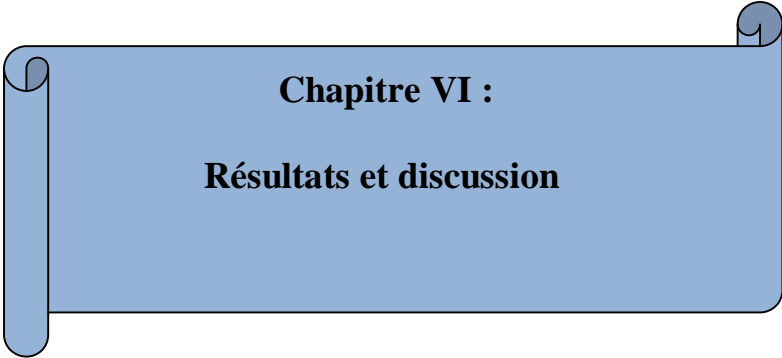
Les expériences d'adsorption ont été effectuées en mode batch à différentes quantités initiales de colorant et d'adsorbant ; à différentes valeurs de pH et de température, avec variation et sans variation d'électrolyte NaCl.

**V-2-2. Principe de l'analyse par spectrophotométrie UV-visible :**

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux [A. CHELMA et H.F. LONGO, 2001]. L'échantillon analysé est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé par les molécules présentes dans l'échantillon. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (1)$$

L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode déterminé par étalonnage.



**Chapitre VI :**  
**Résultats et discussion**

**VI-1. Effet de la quantité d'adsorbant :**

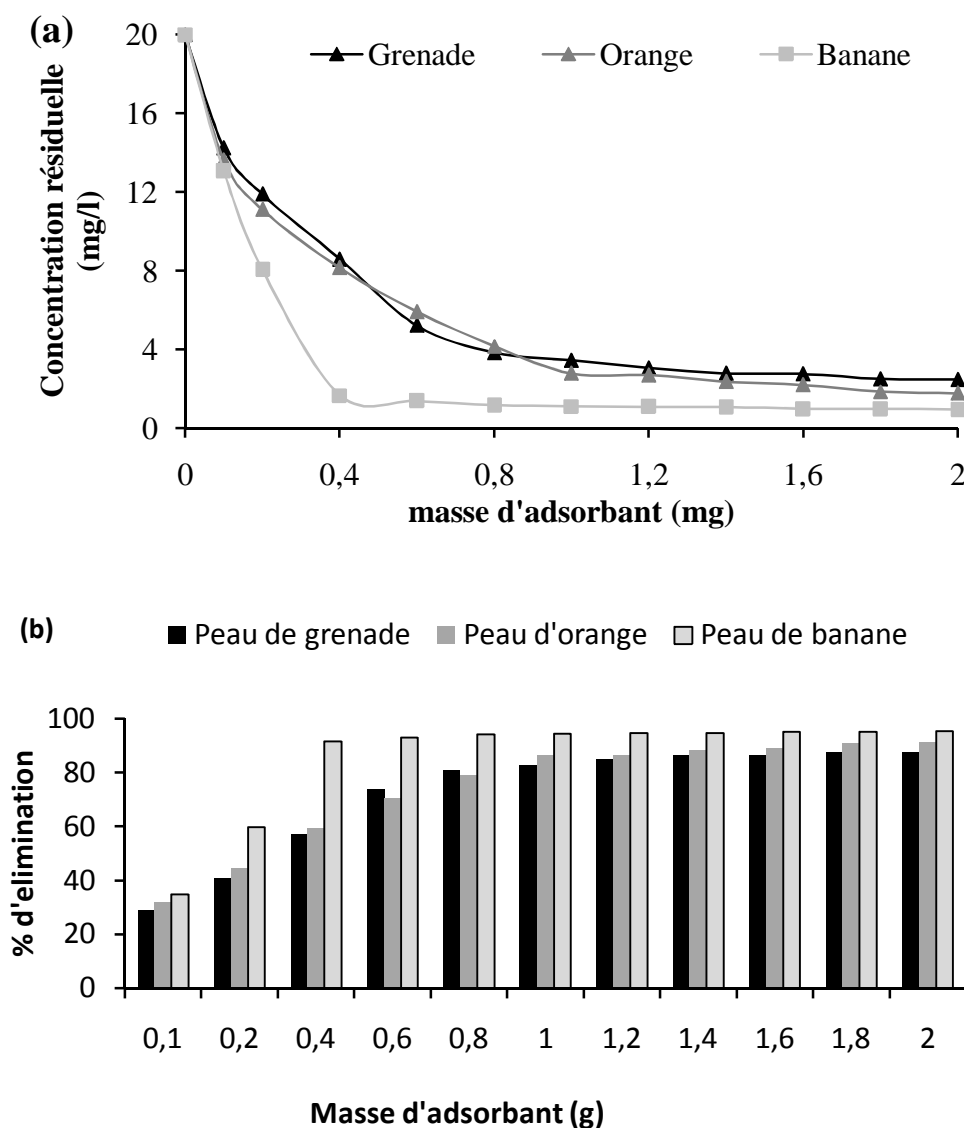
Afin d'estimer la quantité optimale des matériaux brutes testés à ajouter à la solution colorée, les expériences ont été menées en mode batch en utilisant, 100 ml de la solution de bleu solophényle GL (BS) à 20 mg/L, auxquelles différentes quantités d'adsorbant ont été ajoutées en allant de 0.1 à 2 g, puis laissés sous agitation pendant 24 h. Les échantillons sont par la suite analysés au spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale (déterminée précédemment) du colorant utilisé.

La figure VI.1 montre que la quantité de colorant adsorbée augmente avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à la masse 1 g pour la poudre de l'orange et grenade et 0.4 g pour la poudre de banane dans 100 ml de solution colorée. A partir de cette valeur, la quantité adsorbée du colorant est stable.

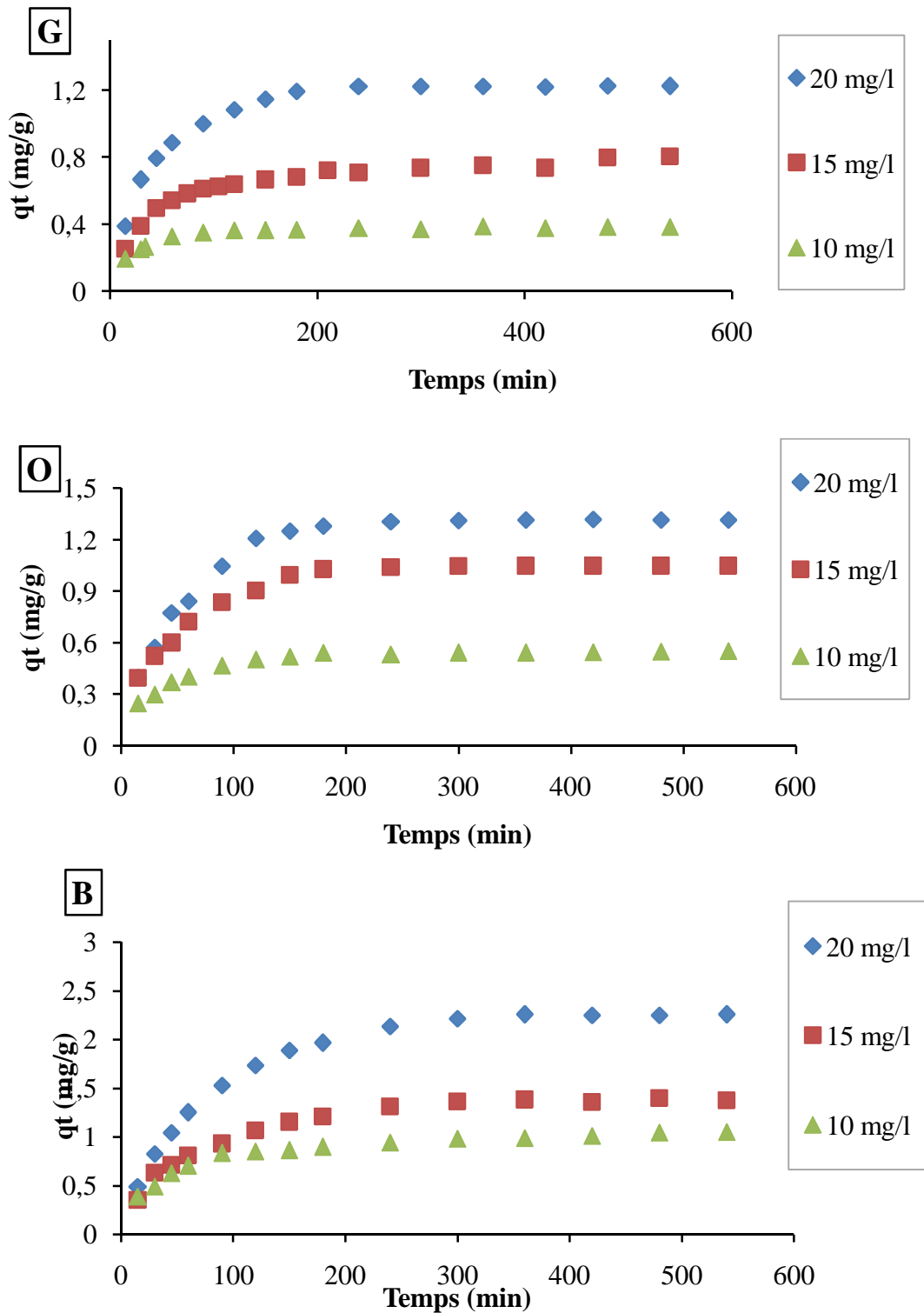
La quantité de colorant fixé à l'équilibre varie d'un sorbant à l'autre (figure VI.1-a) : 0.41 mg/g (peau de grenade), 0.43 mg/g (peau d'orange) et 1.15 mg/g (peau de banane). Les pourcentages d'élimination de la couleur sont comme suit : 83 % (peau de grenade), 86 % (peau d'orange) et 92 % (peau de banane (figure VI.1-b).

Ce comportement peut être expliqué par le nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant ; et à partir de laquelle le nombre de sites devient stable [GUPTA et *al.*, 2005 ; TSAI et *al.*, 2007]. Ceci peut être justifié par :

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



**Figure VI.1.** Influence de la masse d'adsorbant brute (grenade, orange et banane) sur la concentration résiduelle du colorant ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $V = 100$  ml ;  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$  ;  $t = 24$  h ; pH de la solution ; granulométrie  $\leq 5$  mm).



**Figure VI.2.** Influence de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption du colorant Bleu solophényle GL (BS) sur les supports testés (G : Grenade ; O : Orange ; B : Banane ; masse d'adsorbant = 1 g de l'orange et grenade et 0,4 g de banane; granulométrie  $\leq 5$  mm) ;  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$  ; pH de la solution).

**VI-2. Effet de la concentration initiale en colorant :**

L'influence de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes concentrations du colorant BS : 5, 10, 20 mg/L. Les expériences ont été réalisées avec des volumes de 100 ml du colorant BS – adsorbant (orange, grenade et banane) sous agitation selon le mode batch, à température ambiante.

L'analyse par spectrophotomètre UV-Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles du colorant, lors des prélèvements à différents temps de la réaction.

Les courbes présentées sur les figures VI.2 montrent l'évolution de la quantité de colorant adsorbée par les adsorbants (orange, grenade et banane) en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (10, 15, 20 mg/L) en colorant. D'après ces courbes on constate que la vitesse d'adsorption croît en même temps que l'augmentation de la concentration initiale en colorant, ainsi que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente aussi avec la concentration. Ceci s'explique par la diffusion des molécules de colorants sur les sites présents à la surface des adsorbants [KARAGOZOGLU *et al.*, 2007].

**VI-3. Etude cinétique :**

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant BS. Les expériences de la cinétique ont été réalisées par la préparation des échantillons de 100 mL du colorant BS de concentration 20 mg/L, à laquelle on ajoute l'adsorbant. Le mélange ainsi obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur et est thermostaté à température ambiante. Des prélèvements des échantillons ont été réalisés à des intervalles de temps réguliers, afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en colorant dans la solution au cours du temps. Les échantillons obtenus sont analysés au spectrophotomètre UV-Visible, ce qui nous permet de déduire la concentration en colorant restante en solution et la concentration fixée par l'adsorbant en appliquant la relation suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (2)$$

$q_t$  : la quantité fixée de colorant par gramme de sorbant (mg/g) au temps  $t$ .

$C_0$  : la concentration initiale en colorant (mg/L).

$C_t$  : la concentration en colorant au cours du temps (mg/L).

V : volume de la solution utilisée (L).

m : la masse de sorbant utilisé (g).

#### ▼ Temps de contact :

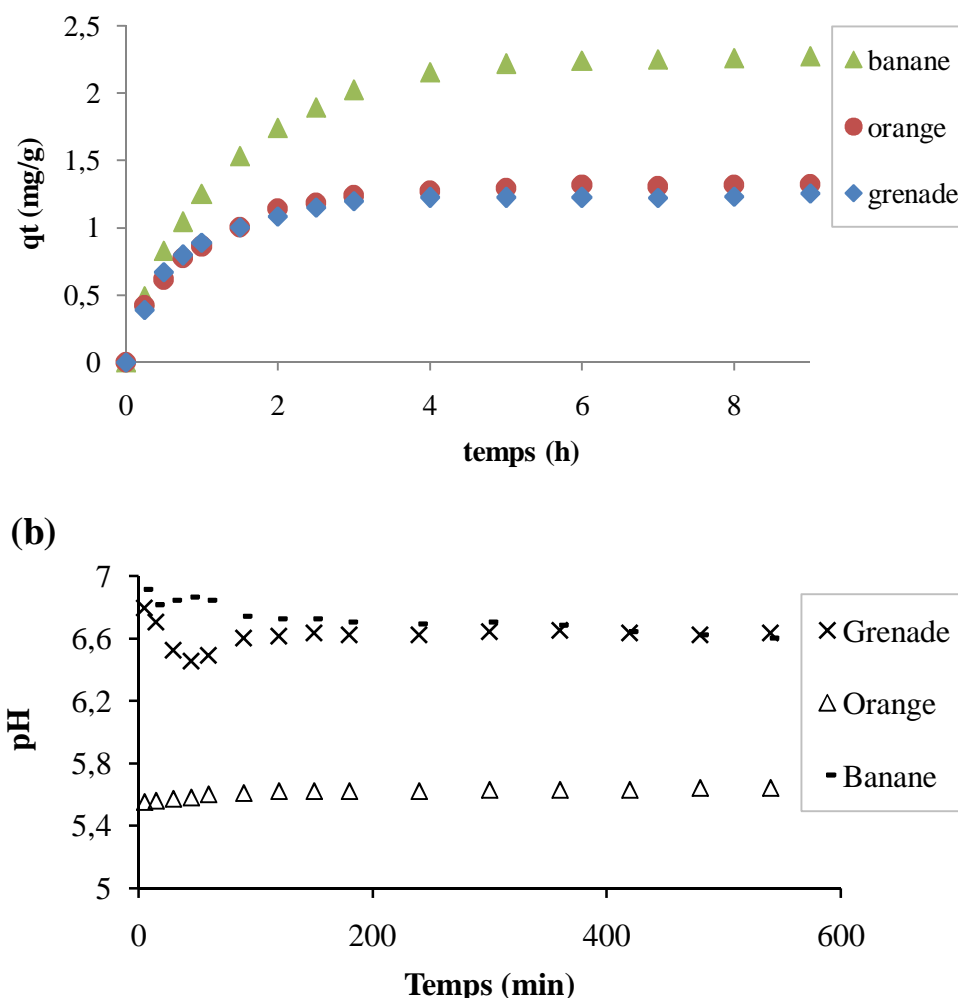
L'étude de l'adsorption du colorant BS implique la détermination du temps de contact, qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le colorant. La figure VI.3-a représente la cinétique de sorption du colorant par les trois matériaux choisis, à une concentration initiale de 20 mg/l à pH initial naturel de la solution ( $pH_0 = 5,55 - 6,86$ ) ; on remarque que les quantités fixées de colorant par les trois matériaux testés augmentent quel que soit le support utilisé. Ainsi, cela nous permet de déterminer que la vitesse d'adsorption de colorant BS est assez importante pendant les trois premières heures pour les trois supports traités, et tend vers la saturation (palier d'équilibre) de 3 heures pour la grenade et 4 heures pour l'orange et la banane). A l'équilibre, les quantités de colorant sorbé suivent l'ordre suivant : 2,25 mg/g (peau de banane) > 1,31 mg/g (peau d'orange) > 1,22 mg/g (peau de grenade). Ces quantités sont calculées pour 4 heures d'équilibration.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants, donc facilement accessibles aux molécules du colorant BS d'où un taux plus élevé d'adsorption, en plus du fait aussi que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides. Cependant, après la période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant [JOEL GRAINDORGE et EIC LANDOT, 2007].

La figure VI-3-b montre une diminution dans la valeur du pH initial de la solution pour banane après 45 min (6.91 → 6.6). Une augmentation dans sa valeur est observée pour l'orange après 5 min (5.55 → 5.64) et pour grenade après 45 min (6.45 → 6.62).

Donc, au  $pH_i$  de la solution, le pH varie en fonction de temps et se stabilise à 90 min

pour les trois biosorbants testés. On déduit que le pH final des adsorbants est supérieur au  $pH_{pzc}$  (tableau VI-1). Donc la charge extérieure des adsorbants testés est négative.



**Figure VI.3.** Cinétique de sorption du colorant bleu solophényle GL (BS) par différents sorbants. (a)  $q_t = f(\text{temps})$  ; (b)  $pH = f(\text{temps})$   
 (  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ; masse de l'adsorbant = 1 g pour l'orange et grenade et 0,4 g pour banane ;  $T^\circ = 25^\circ\text{c}$  ;  $pH_i$  de la solution ; granulométrie : 0,3 - 0,5 mm ; agitateur va et vient).

**Tableau VI-1:** pH final des trios adsorbants

|            | Grenade | Orange | Banane |
|------------|---------|--------|--------|
| $pH_{ZPC}$ | 6,2     | 5,43   | 6,5    |
| $pH_i$     | 6,79    | 5,55   | 6,6    |
| $pH_f$     | 6,63    | 5,62   | 6,72   |

L'analyse de ses courbes montre que dans les mêmes conditions, ce colorant ne présente pas une même affinité vis-à-vis des supports utilisés. Les quantités adsorbées de ce colorant à l'équilibre varient selon le support dans l'ordre suivant :

$$\text{Grenade} < \text{Orange} < \text{Banane}$$

#### ▼ Les modèles cinétiques :

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption, et afin d'examiner le mécanisme d'adsorption présenté par ce présent travail, les modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales.

- Le modèle du pseudo-premier-ordre : Le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre est exprimé comme suit : [GURSES *et al.*, 2006; ONAL *et al.*, 2007] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités du colorant (mg/g) adsorbées sur l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant  $t$ .

$k_1$  est la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ). En intégrant et en appliquant les conditions initiales (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $q_t = q_e$ ), l'équation prend la forme :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \left( \frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (4)$$

$k_1$  et  $q_e$  sont obtenues en représentant  $\text{Log} (q_e - q_t)$  en fonction de temps.

- Le modèle du pseudo second ordre : Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo-second-ordre exprime comme suit [GURSES *et al.*, 2006; ONAL *et al.*, 2007] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

$k_2$  est la constante de vitesse du pseudo-second-ordre ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ). En intégrant et appliquant les conditions (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $q_t = q_e$ ), l'équation 5 prend la forme linéaire :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (6)$$

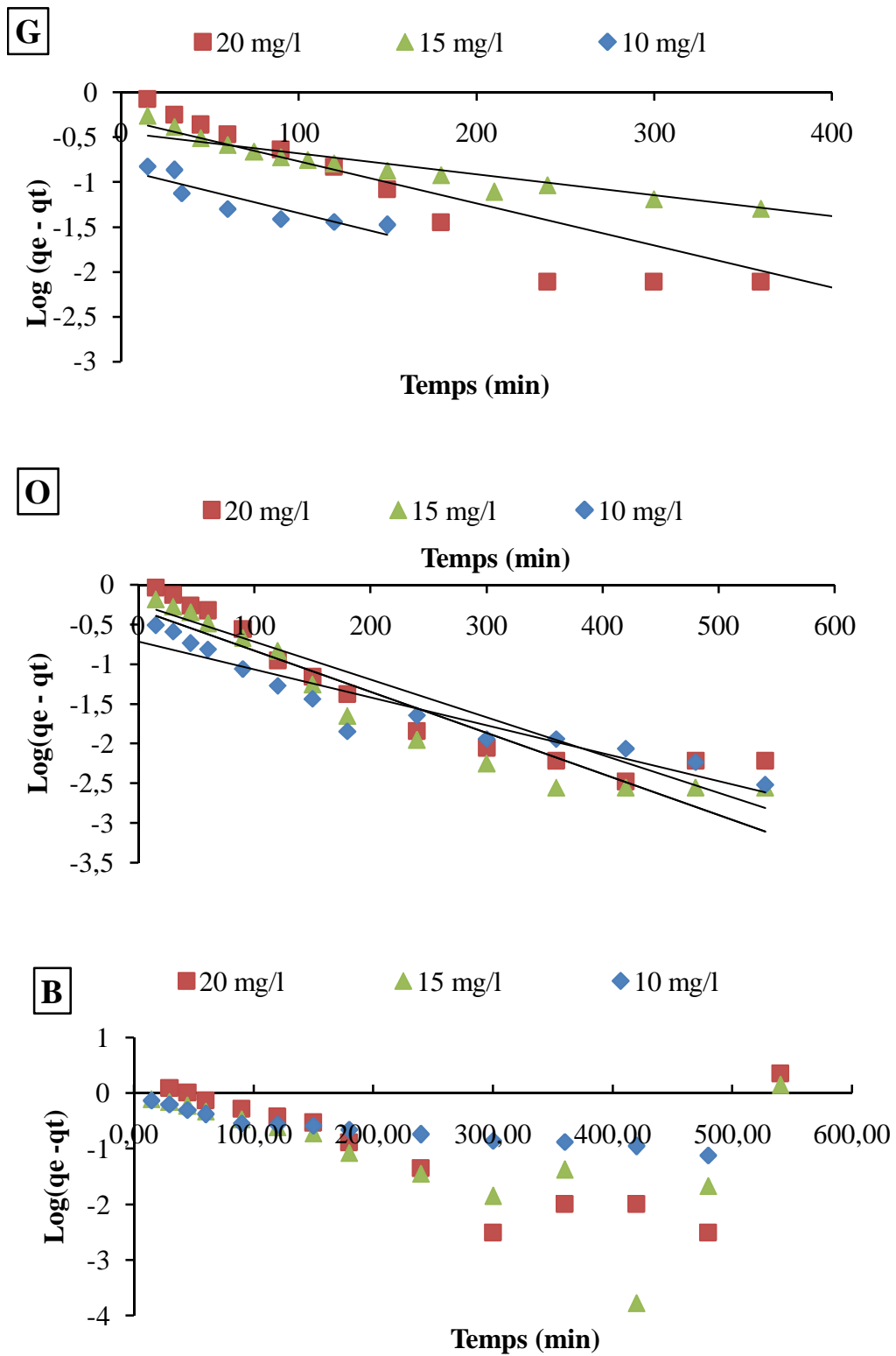
$q_e$  et  $k_2$  sont obtenues en représentant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

La représentation graphique de ces deux modèles est exposée par les figures VI.4 et VI.5. L'application de ces deux modèles nous permet de déduire que la cinétique d'adsorption du colorant BS sur les adsorbants ne peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre ( $\text{Log}(q_e - q_t)$  en fonction de temps). Par contre elle est décrite par une cinétique de pseudo-second-ordre ( $t/q_t$  en fonction de temps) dans les valeurs des coefficients de corrélation sont proche de 1. Cela est confirmé par l'ensemble des paramètres cinétiques déterminé à partir de la représentation graphique des modèles cinétiques premiers et second ordres qui sont rassemblés dans le tableau VI-1.

En effet, les valeurs des capacités d'adsorption calculées ( $q_e \text{ cal}$ ) à partir du modèle du pseudo second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ( $q_e \text{ exp}$ ) (Tableau VI-1). Des résultats similaires ont été observés [Gurses *et al.*, 2006; Tsai *et al.*, 2007].

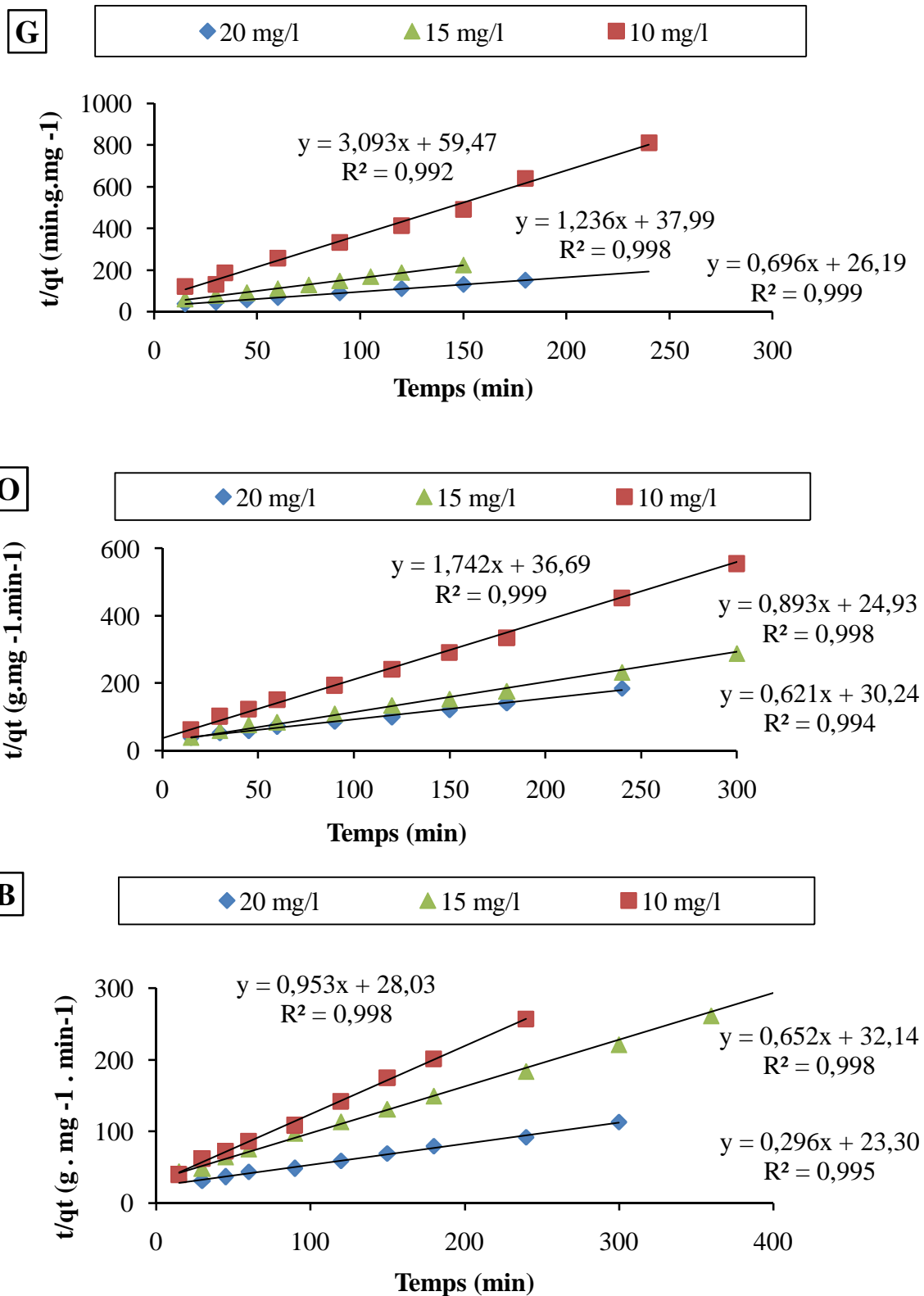
On remarque aussi qu'au fur et à mesure que la concentration augmente :

- les valeurs des constantes de vitesse ( $K_{\text{ads}}$ ) diminuent de 0,052 à 0,0266  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , de 0,0475 à 0,0205  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  et de 0,034 à 0,0127  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement pour la peau de grenade, d'orange et de banane ;
- les capacités d'adsorption augmentent de 0,4  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  à 1,23  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , de 0,553  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  à 1,32  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  et de 1,12  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  à 2,26  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivement pour la peau de grenade, d'orange et de banane (Tableau VI-1).



**Figure.VI.4.** Représentation du modèle cinétique pseudo-premier-ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant BS à différentes concentrations du colorant BS

(G : grenade ; O : orange ; B : banane ;  $m_{orange \text{ et } grenade} = 1 \text{ g}$  ;  $m_{banane} = 0,4 \text{ g}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  ;  $pH_i$  de la solution).



**Figure.VI.5.** Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant BS à différentes concentrations du colorant BS (G : grenade ; O : orange ; B : banane ;  $m_{orange\ et\ grenade} = 1\ g$ ;  $m_{banane} = 0,4\ g$ ;  $T = 25^\circ c$ ;  $pH_i$  de la solution).

**Tableau VI-2 :** paramètre cinétiques d'adsorption du colorant BS à différents concentrations pour les trois adsorbants (peau de grenade (1 g/100 ml), peau d'orange 1 g/100 ml) et peau de banane (0,4 g/100 ml) ;  $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}_i$  de la solution).

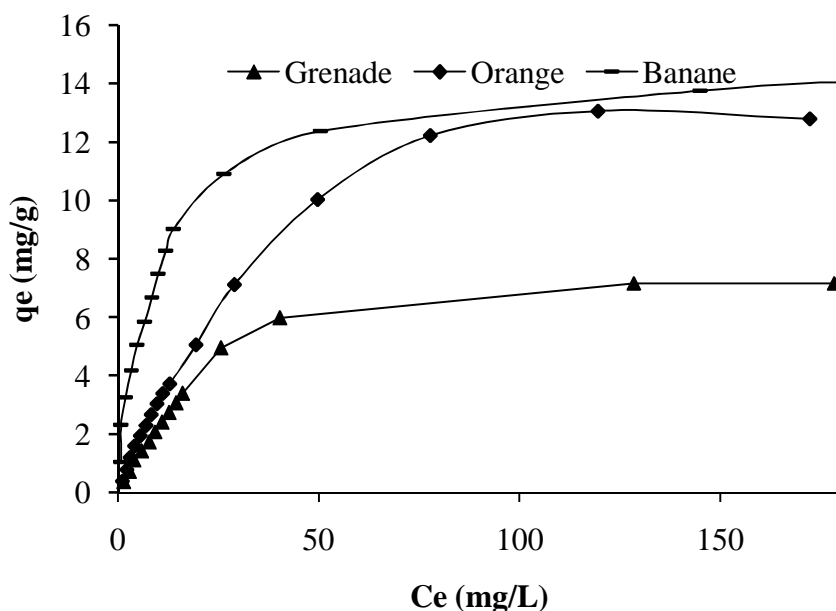
|         | Concentrations<br>$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $q_{e \text{ exp}}$<br>$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | Modèle du pseudo second-ordre                        |  |       |
|---------|---|--|--|--|-------|
|         |   |  | $q_{e \text{ cal}}$<br>$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $K_2$<br>$\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ | $R^2$ |
| Grenade | 20  | 1,23   | 1,198  | 0,0266   | 0,992 |
|         | 15  | 0,8  | 0,899  | 0,0325   | 0,998 |
|         | 10  | 0,4  | 0,57   | 0,052  | 0,992 |
| Orange  | 20  | 1,32   | 1,27   | 0,0205   | 0,994 |
|         | 15  | 1,05   | 1,06   | 0,036  | 0,998 |
|         | 10  | 0,553  | 0,76   | 0,0475   | 0,999 |
| Banane  | 20  | 2,26   | 1,84   | 0,0127   | 0,995 |
|         | 15  | 1,4  | 1,247  | 0,0194   | 0,998 |
|         | 10  | 1,12   | 1,024  | 0,034  | 0,998 |

#### VI-4. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Pour déterminer l'isotherme d'adsorption de colorant BS sur les supports testés, on a réalisé des volumes de 100 ml de BS à différentes concentrations (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 70, 100, 150, 200, 250 et 300 mg/l), puis on a ajouté l'adsorbant (grenade, l'orange et banane) et laisser sous agitation pendant 24 h à température ambiante. La solution surnageante est instantanément analysée. Le temps d'équilibre est atteint après une durée environ 24 h. Cette plus longue durée est liée au nombre de sites actifs présents des matériaux et à leur saturation par le colorant. Les échantillons sont par la suite analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

Ces isothermes sont obtenue d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$  où  $Q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité de colorant adsorbant par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de se

colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que l'isotherme est de type L, les résultats sont présentés par la figure VI.6.



**Figure VI.6.** Isotherme d'adsorption du colorant BS sur l'orange, grenade, banane. ( $C_{BS} = 20$  mg/L ; masse de l'adsorbant = 1 g pour l'orange et grenade et 0,4 g pour banane;  $T^{\circ} = 25$  °C ; pH initiale de la solution).

L'allure obtenue confirme que le processus d'adsorption est de type L où il admet selon la courbe une forme hyperbolique et approche asymptotiquement une valeur limite constante. Donc, l'adsorption du colorant BS sur les trois adsorbants utilisés se produit en monocouche. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés pour décrire ce type d'adsorption sont ceux de Langmuir et Freundlich.

#### VI-4-1. L'isotherme de Langmuir :

Langmuir suppose que l'adsorption présente un nombre constant de sites et que l'adsorption est réversible. L'adsorption se réalise sur des sites homogènes et spécifiques.

Ce modèle est donc, basé sur des principes fondamentales [I. Langmuir, 1918], où :

- la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée) ;
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées).
- l'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$q_e = q_m \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Avec  $q_m$  : représente la capacité maximale d'adsorption.

$K_L$  : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

La forme linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

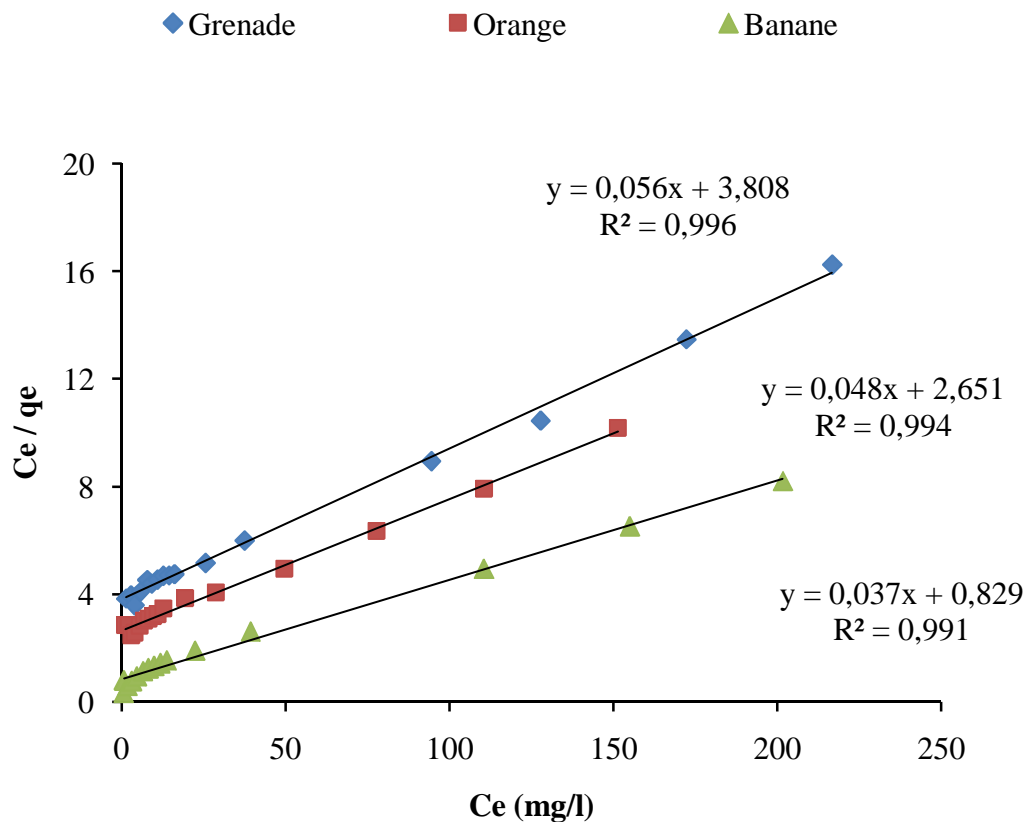
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_{\max} \cdot K_L)} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (8)$$

$C_e$  (mg/l) : est la concentration à l'équilibre,

$q_e$  (mg/g) : est la quantité adsorbée à l'équilibre,

$q_{\max}$  (mg/g) : est la constante de Langmuir.

La figure VI.7 montre que l'adsorption du colorant BS sur les trois adsorbant utilisés, suit le modèle linéaire de Langmuir où on a obtenu une droite dans les coefficients de corrélations sont proche de un ; ils sont de l'ordre de 0,99.



**Figure VI.7.** Modèle linéaire de Langmuir de l'adsorption du colorant BS sur l'orange, grenade, et banane. (Colorant BS (20 mg/L),  $m$  de l'adsorbant = 1 g pour l'orange et grenade et 0,4 g pour banane;  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}$  de la solution).

#### VI-4-2. L'isotherme de Freundlich :

Ce modèle [Freundlich, 1906] postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie reste constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique. Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (9)$$

Avec :

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

$K_F$  : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

$n$  : paramètre énergétique de Freundlich, c'est-à-dire l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e) = \left(\frac{1}{n}\right) * \ln(C_e) + \ln(K_f) \quad (10)$$

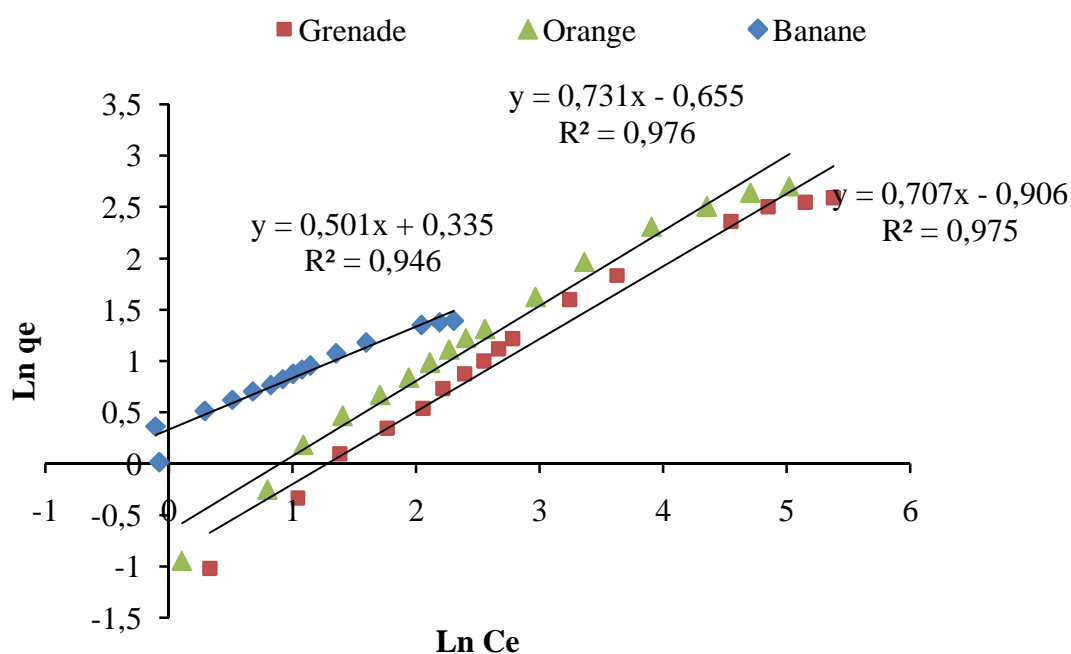
$1/n$  est l'intensité d'adsorption et  $K_f$  représente la capacité d'adsorption.

La figure VI.8 est la représentation graphique de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  pour l'orange, grenade, et banane. La courbe est représentée par des droites dans les coefficients de corrélation sont de l'ordre 0,94 pour banane et 0,97 pour grenade et l'orange.

Les principaux paramètres caractéristiques de chaque modèle sont résumés dans le tableau VI-2. Le modèle de Freundlich présente des coefficients de corrélations inférieures à celle présenté par le modèle de Langmuir pour les trois adsorbants ; ceci indique que l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption de colorant BS sur les trois adsorbants que celui de Freundlich. Les tendances de sorptions observées précédemment sont confirmées à savoir que les capacités maximales de sorption du colorant sont fonction de la nature du sorbant utilisé. Les sorbants ont les affinités vis-à-vis de colorant dans l'ordre suivant :

Peau de banane > peau d'orange > peau de grenade

La différence observée par la sorption du colorant BS par différents matériaux sorbants testés peut être attribuée à leur différences d'accessibilité aux sites de fixation présents sur leurs surfaces liées aux propriétés du colorant, sorbant et au milieu de sorption.



**Figure VI.8.** Modèle linéaire de Freundlich de l'adsorption du colorant BS sur l'orange, grenade, et banane. (Colorant BS (20 mg/L), m de l'adsorbant= 1 g pour l'orange et grenade et 0,4 g pour banane; T° = 25 °C ; pH de la solution).

**Tableau VI-3 :** Les paramètres caractéristiques de Langmuir et Freundlich.

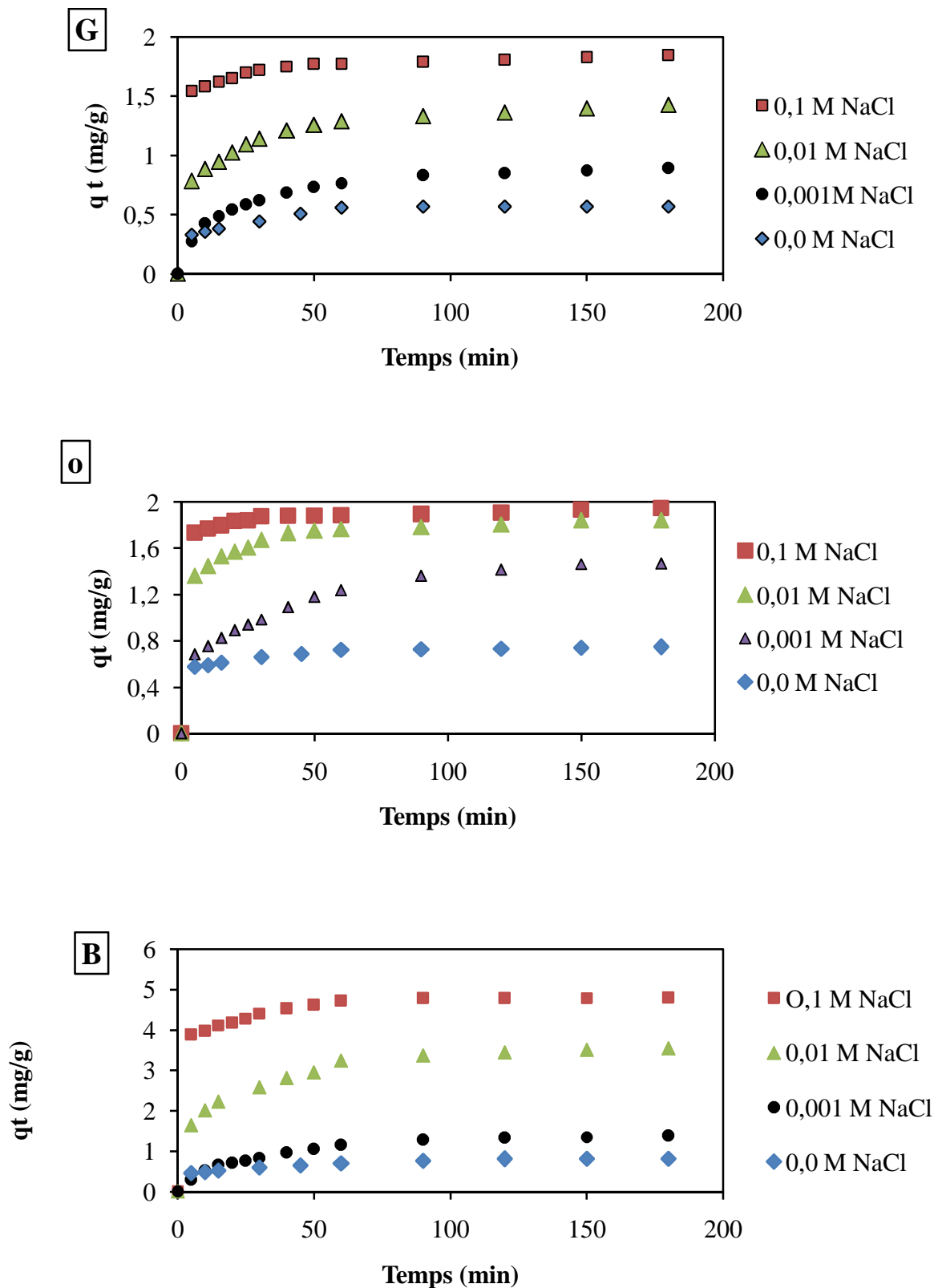
| Adsorbants | Isotherme de Langmuir                  |                                       |                | Isotherme de Freundlich              |       |                |
|------------|--|---------------------------------------|----------------|--------------------------------------|-------|----------------|
|            | Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) | K <sub>L</sub> (L. mg <sup>-1</sup> ) | r <sup>2</sup> | K <sub>f</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) | 1/n   | r <sup>2</sup> |
| Grenade    | 18,58                                  | 0,014                                 | 0,995          | 0,4                                  | 0,707 | 0,975          |
| Orange     | 20,83                                  | 0,018                                 | 0,994          | 0,51                                 | 0,731 | 0,976          |
| Banane     | 27,02                                  | 0,044                                 | 0,991          | 1,39                                 | 0,501 | 0,946          |

**VI-5. Effet de la force ionique :**

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent des ions organiques et inorganiques. Pour ces derniers, il s'agit principalement de cations de métaux lourds et légers et d'anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates. Ainsi dans le but de pouvoir déceler d'éventuelles interactions et de mieux comprendre l'impact de ces ions sur le processus de rétention de colorant sur les biosorbants testés, des expériences préliminaires ont été conduites avec du NaCl à différentes concentrations ( $10^{-1}$  M,  $10^{-2}$  M et  $10^{-3}$  M) et des échantillons de colorant BS (100 mL ; 20 mg/L) – adsorbant (1g : grenade et orange, 0.4 g de banane), pour un temps de réaction de 3 h pour l'adsorbant grenade et 4 h pour les adsorbants orange et banane et aussi en absence de support (colorant BS avec NaCl seulement). Dans ces conditions le spectre UV/visible de ce colorant n'a subi aucune variation dans son ensemble.

Concernant l'adsorption, Les résultats présentés dans la figure VI.9, ont montré que l'influence de ce sel est pratiquement significative tant sur la vitesse que sur la capacité maximale d'adsorption ; le temps d'équilibre devient 1h pour les trois matériaux. De même que la quantité de colorant fixée par l'adsorbant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en électrolyte NaCl ; on obtient meilleur résultat avec 0.1 M de NaCl. Les quantités fixées de colorant et les taux d'élimination à l'équilibre augmentent de 2,26 mg/g à 4,9 mg/g (92 % à 98 %) pour banane, de 1,32 mg/g à 1,95 mg/g (86 % à 97,5 %) pour orange et de 1,23 mg/g à 1,85 mg/g (83 % à 93 %) pour grenade au fur et à mesure que la concentration en sel augmente.

Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la force ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat où il favorise l'adsorption et diminue de temps de contact. Cet effet de sel devrait être confirmé par d'autres expériences car il aurait dû conduire à une diminution de l'adsorption a moins que la rétention ait lieu en tant que complexe anionique de type chélate à la surface du substrat.



**Figure VI.9.** Influence de la concentration initiale en sel sur l'adsorption du colorant BS ( G : grenade ; O : orange ; B : banane ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T^\circ = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $m_{\text{orange et grenade}} = 1 \text{ g}$  ;  $m_{\text{banane}} = 0,4 \text{ g}$  ; granulométrie  $\leq 0,5 \text{ mm}$  ;  $\text{pH}_i$  de la solution).

**VI-6. Effet du pH sur la capacité de rétention :**

Le pH est un paramètre qui conditionne à la fois l'état de la surface du solide ainsi l'état moléculaire dans lequel se trouve le composé présent dans la solution. L'influence du pH sur la fixation de colorant BS avec les trois adsorbants a été étudié sur une gamme de pH 6-11. Les expériences ont été réalisées avec 100 ml du colorant BS à une concentration de 20 mg/L à température ambiante. Le pH de la solution colorant-adsorbant a été ajusté en ajoutant HCl (1 M) et NaOH (1 M). Le temps de contact a été fixé à 1 heure.











L'adsorption de colorant BS azoïque sur les trois adsorbants n'a pas été étudiée aux valeurs de pH acide et très basique. Des essais préliminaires ont montrés, la disparition de la couleur Bleu de ce colorant (solution incolore), en absence d'adsorbants et au milieu fortement acide (figure V.1).

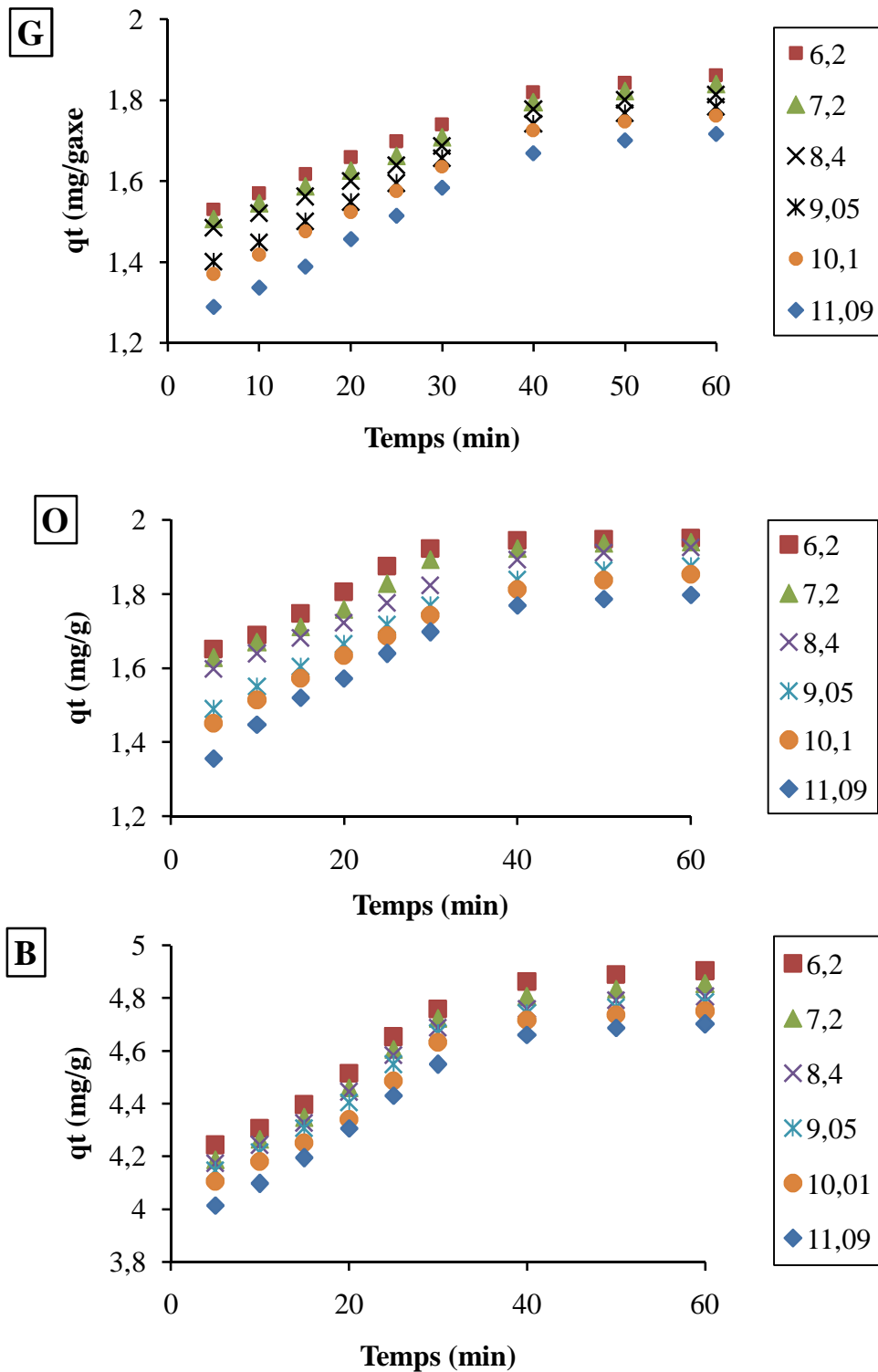
Ainsi aux valeurs de pH très basique, le colorant BS sans biosorbant devient coloré en bleu foncé, sa structure est représenté dans la figure V.1 ; mais en présence de matériaux sorbants, on a observé que la couleur du mélange change en fonction du biosorbant qui se présente dans la solution. Ce changement est due aux matériaux ; on a observé précédemment que ces biosorbants changent de coloration en se mélangeant à l'eau distillée en milieu très basique ; cette coloration sera notre inconvénient lors de la lecture au spectrophotomètre l'UV-Visible. Ces observations sont portées dans le tableau VI-3.

L'effet du pH en milieu neutre et basique de la solution sur la capacité d'adsorption du colorant BS a été étudié sur les déchets brutes suivants : Peau de grenade, ecorses d'orange et peau de banane (figure VI.10). On constate que la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle avec le pH pour les trois matériaux.

La variation du pH de la solution colorant-adsorbant a montré que la quantité de colorant BS fixé par les trois supports utilisés est plus importante pour des valeurs de pH neutre ; ceci peut être expliqué par la répulsion entre l'adsorbant et le colorant, qui est due aux charges négatives qui apparaissent aux surfaces des trois adsorbants aux  $pH > pHzpc$ , et donc susceptible de repousser le colorant  $BS^{5-}$  qui est fortement anionique en milieu basique.

*Tableau VI-4 : Observation du comportement de colorant BS en milieu fortement acide, neutre et basique (t = 1h).*

| pH                              | 2   | 4   | 6  | 12  |
|---------------------------------|---|---|--|---|
| Colorant BS<br>(sans adsorbant) |    |    |    |  |
| <b>pH = 12</b>                  |   |   |  |   |
|                                 | Grenade   | Orange  | Banane   |   |
| Adsorbant<br>(sans colorant)    |  |  |  |   |
| Adsorbant avec<br>colorant      |  |  |  |   |

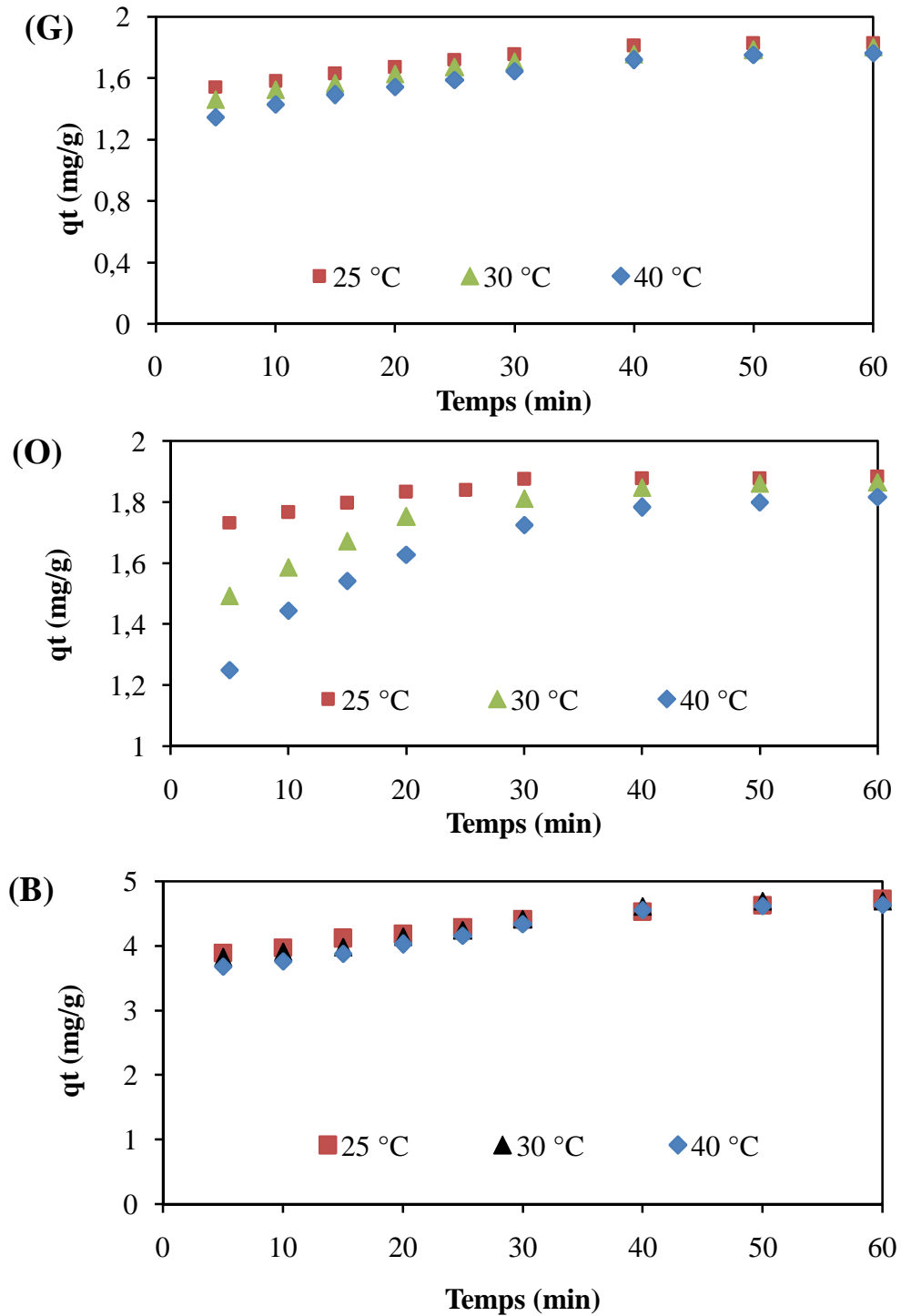


**Figure VI.10 :** Variation de pH de la solution de BS en fonction de temps pour les trois adsorbants avec électrolyte (G : grenade ; O : orange ; B : banane ;  $C_o = 20 \text{ mg/l}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{NaCl} = 0,1 \text{ M}$  ;  $m_{\text{grenade et orange}} = 1 \text{ g}$  ;  $V = 100 \text{ ml}$  ;  $m_{\text{grenade et orange}} = 0.4 \text{ g}$  ; agitateur va et vient).

**VI-7. Effet de la température :**

La température a deux effets majeurs généralement sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption et conduit à une chimisorption [Baghriche et al, 2008], et probablement à la désorption dans certaines conditions.

L'influence de la température a été étudiée dans notre cas, on utilisant un agitateur va et vient thermostaté permettant le maintien de la température aux valeurs désirées (25°, 30 °, 40 ° C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 1 g d'orange et de grenade et 0,4 g de banane à 100 mL de colorant BS (20 mg/L), à pH de la solution et avec l'ajout de NaCl 0,1 M. Le temps de contact a été fixé à 1 heure. La figure VI.11 représente l'influence de la température sur l'adsorption de ce colorant sur les trois adsorbants utilisés. On constate que la quantité adsorbé du colorant par les trois matériaux diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats trouvés prouvent que la température influence négativement sur l'adsorption du colorant BS ; ceci peut être expliqué par l'augmentation des forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides.



**Figure VI.11.:** Influence de la température sur l'adsorption de colorant BS sur les trois matériaux (G : Grenade ; O : Orange ; B : Banane. ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ) ;  $m = 1 \text{ g}$  pour l'orange et grenade et  $m = 0,4 \text{ g}$  pour banane ;  $\text{NaCl} = 0,1 \text{ M}$  ; volume =  $100 \text{ ml}$ ).

## Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination de colorant synthétique bleu solophényle GL d'indice CI direct blue 71 qui se présente dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie par le procédé de biosorption. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique, les isothermes d'adsorption qui ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur les biosorbants (orange, grenade, banane) ont montré que :

- La cinétique de processus d'adsorption suit le modèle pseudo-second ordre.
- Le processus de biosorption de colorant BS sur les trois biosupports utilisés exprime mieux le modèle de Langmuir ; les molécules du colorant sont alors adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du bioadsorbant.
- L'augmentation du pH engendre une diminution de la capacité d'adsorption.
- L'ajout de NaCl augmente la capacité l'adsorption du colorant BS et diminue le temps de contact. Cela est due essentiellement à une compétitivité d'adsorption des ions chlorures avec ce colorant anionique. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes quel que soit le type de matériaux en ajoutant un électrolyte NaCl (0,1 M). Les quantités fixées de colorant et les taux d'élimination à l'équilibre augmentent de 2,26 mg/g à 4,9 mg/g (92 % à 98 %) pour banane, de 1,32 mg/g à 1,95 mg/g (86 % à 97,5 %) pour orange et de 1,23 mg/g à 1,85 mg/g (83 % à 93 %) pour grenade.
- La détermination du point à charge nulle (pH<sub>zpc</sub>) des différents matériaux sorbants testés, a montré qu'un milieu neutre était favorable pour une attraction colorant- adsorbant plutôt qu'au milieu basique, où la surface des matériaux sera chargée négativement et les forces de répulsion augmentent ; et donc susceptible de repousser le colorant BS qui est fortement anionique en milieu basique.
- L'étude à montré que le colorant direct bleu solophényle GL se dénature dans un milieu très acides, et se décompose aux composés amines toxiques pour l'environnement.
- Les affinités des sorbants vis-à-vis de colorant sont variables et suivent l'ordre suivant :  
Peau de banane > peau d'orange > peau de grenade
- Enfin des possibilités d'application comme, des essais d'adsorption ou de traitement des eaux des rejets textiles sont envisageables.

- Les resultants expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail.

Comme perspectives à réaliser dans le future on peut citer :

- Confirmation de ces résultats obtenus et étude de l'effet d'autres paramètres expérimentaux sur la cinétique de sorption de ce colorant par chacun des matériaux testés pour un but d'optimisation,
- la régénération du colorant adsorbé et du sorbant après l'étape de sorption,
- activation chimique et calcination de ces matériaux afin d'amélioré leurs capacités de sorption vis-à vis d'un colorant donné.

## Références bibliographiques

- ABDELHALIM S. H, SHEHATA A. M. A, EL-SHAHAT M. 2003. "Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials", *Water Research*, vol. 37, pp. 1678-1683.
- ADOSINDA. M, MARTINS. M, NELSON. L, SILVESTRE. A. J.D, QUEIROZ. M. J. 2003. Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 (2003) 967–973.
- AL-ASHEH. S, BANAT. F, AL-OMARI. R, DUVNJAK. Z. 2000. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*, vol. 41, pp. 659-665.
- AL-ASHEH. S, DUVNJAK. Z. 1997. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 56, pp. 35-51.
- ALTENOR. S, CARENE. B, EMMANUEL. E, LAMBERT. J, EHRHARDT. J.J, GASPARD. S. 2008. «Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation». *Journal of Hazardous Materials*.
- ANSELME. C, JACOBS. E.P. 1996. *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New York, p. 401-1087.
- AYLÄ ÖZER, GORKEM GURBUZ, AYLÄ C, ALIMLI. B, BAHADIR K. KORBAHTI. 2008. "Investigation of nickel (II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: optimization using response surface analysis", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 778–788
- BÄRTELS. A., *Guide des plantes du bassin méditerranéen*. 1998. Editions Ulmer.. 400 pages. Page 352.
- BAUER. C, P. JACQUES, KALT. A, J. 2001. *Photochem. Photobiol. A: chem.* 140 87-92.
- BARCLAY. S, C. BUCKLEY. 2000. *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1.
- Baghchiche O. DJEBBAR K. SEHILI T. *Science et technologie* N° 27 Volume –B, Juin (2008), pp. 57-62
- BELEGALD. J. 1987. *Les colorants industriels*, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques ; pp 5.

- BENAÏSSA. H, M.A. 2007. Elouchdi, Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chemical Engineering and Processing* 46 614–622.
- BORCARD. D. 2006. Cours sur « L’homme dans la biosphère ». Département des Sciences Biologiques, Université de Montréal, Canada.
- CAPON. M, COURILLEU. V, VALETTE. C. 1999. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique.
- CAZIN. F.J. 1868. *Traité pratique et raisonné des plantes médicinales indigènes et acclimatées*. Editions de l’envol. 1189 pages. Pages 497-501.
- CARLIELL. C.M, BARCLA. S.J, NAIDOO. N., *Water SA* 21(1) (1995) 61-69.
- CHEBLI DERRADJI. 2012. *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d’oxydation avancée et un traitement biologique*. Thèse en doctorat en sciences, université Ferhat Abbas, la faculte de technologie, Algérie, P5-8.
- CHELMA. A, LONGO. H.F. 2001. «Valorisation des sous produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail », *Rev .Energ. Ren: production et valorization biomasse*, 59-64.
- CHOW. S, CORDER. S.E, KENNEDY. R.W, PROTER. L.J, WAHLGREN. H.E. 1976, «Properties and uses of bark», *Proceeding of XVI IUFRO World Congress, Division V*, 125-135.
- DEPA (Danish Environmental Protection Agency). , 2000. *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*.
- COLIN LAFLEUR, JULIEN FORTIER, LYNDIA KHAROUNE, MOURAD KHAROUNE. Février 2008. « Évaluation d’un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l’enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », *Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l’industrie maricole inc)*.
- COLOMBANI-BOSINCO. S. 1997. « Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorptionréduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux ». Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l’Adour.
- COOK. D, NEWCOMBE. G, SZTAJNBOK. 2001. The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35 (5), 1325-1333.

- COOPER. P. 1995. Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press.
- CREPY. M.N. 2004. Dermatoses professionnelles aux colorants. DMT, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre.
- CRINI. G, BADOT. P. M. 2007. « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ». Revue, pp. 15-62.
- DIARD. P. (1996). Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration, mise en oeuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant .Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France.
- EASTON. J.R. 1995. The dye maker's view, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor., Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.
- ECKENFELDER. W.W. 1992. Chemical oxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc, p. 1-10.
- EMILIAN KOLLER. 2004. « Traitement de pollutions industrielles ».
- FLANDRIN.M –BLETTY. 1991. «Technologie et chimie des textiles», 2ème Editions CEPADUES, Toulouse , 185.
- FOURNIER. P. 1948. Le livre des plantes médicinales et vénéneuses de France, Editeur Paul Lechevalier.. Tome II. 504 pages. Pages 286 à 291.
- FREUNDLICH. HMF. 1906. «Over the adsorption in solution», J. Physical. Chem. 57, 385-471.
- JOEL GRAINDORGE, EIC LANDOT. 2007. « La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions.
- JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE, décret exécutif n°93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur.  
JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N°26. Avril 2006. 24 Rabie El Aouel 1427 23 .
- JUSTER N. J. 1962. Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers, Journal of Chemical Education, 39 (11) pp. 596-601.
- HABIBI. M.H et MIKHAK. M. 2012. Titania/zinc oxide nano-composite coatings on glass or quartz substrate for photocatalytic degradation of direct blue 71. Applied Surface Science 258,6745–6752.

- HAMADA. K, NISHIZAWA. M, YOSHIDA. D, MITSUISHI. M. 1998. *Dyes Pigments* 36 313-322.
- HEDYATULLAH. M. 1976. *Les colorants synthétiques*. 4<sup>ème</sup> trimestre, 1<sup>ère</sup> édition.
- HITZ. H.R., Huber. W, Reed. R.H., *J. Soc.* 1978. *Dyers and colorists* 94(2) 71- 76.
- IMON. J. C, Dauby. B, NONET. S. 2008). « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) », *Revue Scientifique des ISILF* n°22.
- GAUJOUS. D.1993. *La pollution des milieux aquatiques: aide- mémoire*. Edition Lavoisier. (1993).
- GÉRARD GROSCAUDE. 1999. « L' eau ». Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975.
- GUIVARCH. E. Z. 2004. *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques*. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée.
- GUPTA, Ali. V.K.I. 2000. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. *Separation and Purification Technology*. 18, (2), 131-140.
- GUPTA. V.K, MITTAL. A., GAJBE. V. 2005. Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 284, 89-98.
- GUY PIERRE MARTINEAU. 1997. « Maladies d'élevage des porcs » France agricole éditions,
- Gurses A., C. Dogar, M. Yalc in, M.Ac ıkyild iz, R. Bayrak et S. Karaca (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *J. Hazard. Mater.*, B131, 217/228.
- KADIRVELU. K, J. Goel, C. 2008. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 153 502–507.
- KARAGOZOGLU B., M. T ASD EMIR, E. DEMIRBAS ET M. KOBYA. 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon : Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 147, 297-306.

- KEBICHE OUNISSA. 1996. Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couverte de AIN. DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine.
- KURBUS.T., Y.M. SLOKAR, A.M. 2002. Le Marechal, Dyes Pigments P 67-78.
- LAMBERT S.D., GRAHAM N.J.D., SOLLARS C.J., FOWLER G.D. 1997. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol. 36 173-180.
- LANGMUIR. I. 1918. «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum», J. Am. Chem. Soc. 40, 1361-1403.
- LANSKY E. P., NEWMAN R. A. 2007. Punica granatum (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer. Journal of ethnopharmacology. N°109. Pages 177-206.
- LAURENT. A.D, V. WHATHELET, M. BOUHY, D. JACQUEMIN, E. PERPETE. 2010. «Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques». Techniques de l'Ingénieur, AF 6810, 3-4.
- LEMONNIER. M, M. VIGUIER. 2002, . «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7e,104-105
- LEVISALLES. J, B. CASTRO, P. CAUBERE, M. JOSEFOWICZ. 1974. « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, 232-235.
- LOWE. A. (1995). Guide des solutions d'assainissement. Programme d'Assainissement du Littoral de l'Atlantique (PALA), Saint- John, Canada.
- LÓPEZ C., VALADE A. G., COMBOURIEU B., MIELGO I., BOUCHON B., LEMA J. M. 2004. Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, Anal. Biochem. 335 135–149.
- MAHDJOUR. B. 2010. Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant. Canadian Journal of Chemical Engineering.
- MANAHAN. S.E. 1994. chimie de l'environnement , Ed (6), Lewis publisher, U.S.A.

- MCKAY G., RAMPRASAD G., MOWLI P. 1987. Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21, 375-377.
- OLIVIER ATTEIA. (2005). «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier.
- Onal Y., C. Akm il-Basar et C. Sarici-Ozdemir (2007). Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 146,194-203.
- ÖZACAR M., SENGIL I. A. 2005. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 791-795.
- OZCAN A., ŞAHIN Y., KOPARAL A.S., OTURAN M.A. (2008). “Degradation of picloram by the electro-Fenton process”. *J. Hazard. Mater.* 153 (1-2), 718-727;
- PAGGA. U., K. TAEGER, WAT. 1994. *Res.* 28(5), 1051-1057.
- PERRIN R., SCHARFF J.P. 1995. *Chimie Industrielle*. Tome 2.Edition Masson, Paris.
- PHATCHARAPORN WACHIRASIRI, SIRIPAN JULAKARANGKA et SORADA WANLAPA. Nov. - Dec. (2009). “The effects of banana peel preparations on the properties of banana peel dietary fibre concentrate, Songklanakarin”, *J. Sci. Technol.* 31 (6), 605-611.
- RAGHAVACHARYA. C. 1997.*Chem. Eng. World* 32 53-54.
- RAMADE. F. 2000. « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 110.
- RAMAKRISHNA K.R., VIRARAGHAVAN T. 1997.Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.*36 189-196.
- ROBERT J., BRADDOK A. 1999. “Handbook of citrus, by products and processing technologie”, 103-105.
- ROBERT PERRIN, JEAN-PIERRE SCHARFF. 1996. « Chimie industrielle», 2ème édition, Edition DUNOD.
- ROSENBERG. N., X. ROUSSELIN. 1988. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114.
- SANI R.K., U.C. BANERJEE. 1999. *Enzyme and microbial Tech.* 24,433-437.
- SERVAIS P. octobre 1999. *La matière organique dans les milieux naturels*. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, p. 49.
- SHENG, H.L. ET CHI, M.L. 1993. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Wat. Res.* Vol. 27, N° 12, 1743-1748.

- SCHIEWER, S. PATIL, S.B. 2008. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology*, 99, (6), 1896-1903.
- SPERANDIO, M . 1998. “développement d’une procédure de compartimentation d’une eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activés” thèse de doctorat Génie des procédés, INSA ; Toulouse.
- STOLTE. M., M. VIETH, *ACTA ENDOSC.* 31 (2) (2001)125–130.
- TAYLOR. J.S., E.P. JACOBS. 1996. *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, p. 9. 1-9. 70.
- TELES DE VASCONCELOS L. A., GONZÁLEZ BEÇA C. G. 1994,. Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution. *European Water Pollution Control*, vol. 34, pp. 41-51.
- TSAI W.T., H.C. HSU , T.YI SU, K.YU LIN, C. MING LIN et T.H. DAI. 2007. The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *J. Hazard. Mater.*, 147, 1056-1062.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). 2006. Toxicity substances hydrology program, valable sur le site Internet: <http://toxics.usgs.gov>.
- VAN DER BRUGGEN. B, L. LEJON, C. VANDECASTEELE. 2003. *Environ. Sci. Techn.* 37(17), 3733-3738.
- VANDESEE. F.P. 2002. Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas.
- VAZQUEZ G., ANTORRENA G., GONZÁLEZ J, DOVAL M. D. 1994. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus Pinaster* bark. *Bioresource Technology*, vol. 48, pp. 251-255.
- VENCESLAU. M.C., S. TOM, J.J. SIMON. 1994. *Environ. Technol.* 15, 917-929.
- VENDEVIVERE. P.C, R. BIANCHI, W. VERSTRAETE, J. CHEM. 1998. *Technol. Biotechnol.* 72289-302.
- WALACE. T.R. Juin 2001. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Waste water Containing Azo Dye Compounds . Thèse MASTER de genie des sciences de l’environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique.
- WALSH G.E., BAHNER L. H. AND HOUNINIG W. B. 1980. *Env. Pollut. Ser., A*, 21, 169-179.
- WEBER. E, N.L. WOLFE. 1987. *Environ. Toxicol. Techn.* 6, 911-920.

- ZAWLOTZKI. E. GUIVARCH. 2004. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée.
- ZOLLINGER. H. 1991. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y.