

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

*Département Génie de l'Environnement*

## MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER

En : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Par : - M<sup>lle</sup>. Bellala Faiza

- M<sup>lle</sup>. Khelif Maroua

### Sujet

**Elimination d'un colorant par le charbon actif et  
l'amidon traité en surface par le phénol**

Soutenu publiquement, le 14 / 6 / 2023, devant le jury composé de :

M. H. Karce	MCB	Univ-BBA	Président
M <sup>me</sup> M. Merzougui	MCB	Univ-BBA	Examinatrice
M <sup>me</sup> . S. Boufassa	MCA	Univ-BBA	Encadrante
M. A. Hellati	Prof	Univ-BBA	Co-Encadrant

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## Remerciements :

En premier lieu, nous remercions Dieu qui nous a donné le pouvoir, le courage et la patience pour l'élaboration de ce succès.

Nous tenons à remercier notre encadrante Mme. BOUFASSA Samia pour l'aide qu'elle nous a offert ainsi que les conseils et les orientations.

Nos remerciements s'adressent aussi à notre Co-encadreur monsieur HELLATI Abdelhak pour l'aide qu'il a fait, ainsi que les conseils et les orientations qu'il a offert.

Nous tenons à remercier monsieur BELLALA Ammar pour la vérification de grammaire et d'orthographe, et pour son encouragement durant la réalisation de notre travail.

Un grand merci à l'équipe des Laboratoires GPE pour leur accueil et leur sympathie qui a aidé à développer un environnement de travail, particulièrement Mr. MIHOUB FOUAD.

Nous tenons aussi à exprimer nos profonds remerciements aux Membres de jury.

Nous tenons aussi à remercier nos enseignants du département de Génie des procédés de l'environnement pour la formation que nous avons reçue.

Nos derniers remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

## *Dédicace :*

Je dédie ce modeste travail : A mon cher père BELLALA Ammar et ma chère mère.

À mes chers frères « Abdeslam, Abdelkrim, Farouk » et ma chère sœur Hannen.

Merci pour votre aide qui m'a poussé vers le succès.

À ma binôme KHELIF MAROUA et mes amis pour vos contributions tout au long de la réalisation de notre mémoire.

*Bellala faiza*

## *Dédicace :*

A mes chers parents Khelif Abbes, Mme. Maarf.

A mes chères sœurs Aya et Wissem et mon cher frère dayaa el dine.

A mon mari Boukhari Amine.

A ma cher binôme BELLALA Faiza pour vos contributions tout au long de  
la réalisation de notre mémoire.

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui m'a poussé vers le  
succès.

*Khelif maroua*

## *Table des matières :*

<b>Introduction générale</b> .....	1
<i>Chapitre N ° I : Généralités sur la pollution des eaux et les types de colorants :</i>	
<b>Partie 1 : Aperçu bibliographique sur la pollution de l'eau</b> .....	2
<b>I.1.1. Définition</b> .....	2
<b>I.1.2. Classification de la pollution</b> .....	2
<b>I.1.2.a. Classification selon le type de polluant</b> .....	2
<b>I.1.2.b. Classification selon l'origine de la pollution</b> .....	3
<b>Partie 2 : Aperçu bibliographique sur les colorants</b> .....	4
<b>I.2.1. Définition</b> .....	4
<b>I.2.2. Structure Chimique</b> .....	4
<b>I.2.3. Classification des colorants</b> .....	4
<b>I.2.3.a. Classification technique (selon leurs natures)</b> .....	4
<b>I.2.3.b. Classification chimique</b> .....	5
<b>I.2.3.c. Classification tinctoriale (selon le domaine d'application)</b> .....	6
<b>I.2.4. Application de colorants</b> .....	7
<b>I.2.5. Toxicité des colorants</b> .....	8
<b>I.2.5.1. Influence des colorants sur les êtres vivants et l'environnement</b> .....	8
<b>I.2.5.1.1. Dangers évidents</b> .....	8
<b>I.2.5.1.2. Dangers à long terme</b> .....	8
<b>I.2.6. Colorant étudié</b> .....	9
<b>I.2.6.1. Indigo carmine (IC)</b> .....	9
<b>I.2.6.1.1. Définition</b> .....	9
<b>I.2.6.1.2. Processus de fabrication</b> .....	9
<b>I.2.6.1.3. Propriétés Physiques et Chimiques du colorant indigo carmine</b> .....	10

<b>I.2.6.1.4. Application</b> .....	10
<b>I.2.6.1.5. Toxicité d'indigo carmine</b> .....	10
<b>I.2.6.2. Le bleu de méthylène</b> .....	11
<b>I.2.6.2.1. Définition</b> .....	11
<b>I.2.6.2.2. Application</b> .....	11
<b>I.2.6.2.3. Toxicité du bleu de méthylène</b> .....	11
<b>I.2.7. Méthodes de traitement des colorants (action curative)</b> .....	11
<b>I.2.7.a. Traitement physique</b> .....	12
<b>I.2.7.b. Traitement chimique</b> .....	12
<b>I.2.7.c. Traitement biologique</b> .....	13
 <i>Chapitre N °II : Généralités sur l'adsorption et les adsorbants :</i>	
<b>Partie 1 : Aperçu bibliographique sur l'adsorption</b> .....	14
<b>II.1.1 Définition</b> .....	14
<b>II.1.2. Types d'adsorption</b> .....	14
<b>II.1.2.1. L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals</b> .....	14
<b>II.1.2.2. Adsorption chimique</b> .....	14
<b>II.1.3. Mécanismes d'adsorption</b> .....	15
<b>II.1.4 Isotherme d'adsorption</b> .....	15
<b>II.1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption</b> .....	16
<b>II.1.4.1.1. L'adsorption liquide-solide</b> .....	16
<b>II.1.5. Modèles d'adsorption</b> .....	17
<b>II.1.5.1. Modèle de Langmuir</b> .....	17
<b>II.1.5.2. Modèle de Freundlich</b> .....	18
<b>II.1.6. Facteurs influençant à l'équilibre d'adsorption</b> .....	18
<b>II.1.7. Adsorbants</b> .....	19
<b>II.1.7.1. Choix d'adsorbant</b> .....	19

<b>II.1.8 Application de l'adsorption</b> .....	20
<b>II.1.9. Avantages et inconvénients</b> .....	20
<b>Partie 2 : : Aperçu bibliographique sur l'Amidon</b> .....	21
<b>II.2.1. Définition</b> .....	21
<b>II.2.2. Composition chimique de L'amidon</b> .....	21
<b>II.2.2.1. Fraction glucidique</b> .....	21
<b>II.2.2.2. Fraction non glucidique</b> .....	23
<b>II.2.3. Propriétés de l'amidon</b> .....	23
<b>II.2.3.1. Propriétés physiques</b> .....	23
<b>II.2.3.2. Propriétés chimiques</b> .....	23
<b>II.2.3.3. Propriétés hydrothermiques</b> .....	23
<b>II.2.4. Les différents types d'amidons</b> .....	24
<b>II.2.5. Technologies de modification des amidons</b> .....	24
<b>II.2.5.1. Modifications chimiques</b> .....	24
<b>II.2.5.2. Modifications physiques</b> .....	25
<b>II.2.6. Utilisations de l'amidon</b> .....	25
<b>Partie 3 : : Aperçu bibliographique sur le charbon actif</b> .....	26
<b>II.3.1 Définition</b> .....	26
<b>II.3.2. Origine du charbon</b> .....	26
<b>II.3.3. Préparation du charbon actif</b> .....	26
<b>II.3.3.1. Carbonisation</b> .....	26
<b>II.3.3.2. Activation</b> .....	26
<b>II.3.4. Les principales caractéristiques et propriétés du charbon activé</b> .....	27
<b>II.3.5. Les différentes formes du charbon actif</b> .....	28
<b>II.3.6. Réactivation</b> .....	28
<b>II.3.7. Les applications des charbons actifs</b> .....	28

*Chapitre N °III : Etude expérimentale :*

<b>Partie 1 : Matériels et Méthodes</b> .....	29
<b>III.1.1. Introduction</b> .....	29
<b>III.1.2. L'objectifs du travail</b> .....	29
<b>III.1.3. Matériels, appareillages et produits</b> .....	29
<b>III.1.3.a. Matériels</b> .....	29
<b>III.1.3.b. Appareillages</b> .....	29
<b>III.1.3. b.1. Spectroscopie UV-VISIBLE</b> .....	30
<b>III.1.3. b.2. Spectroscopie infrarouge (IR) (FTIR)</b> .....	31
<b>III.1.3. b.3. Centrifugeuse</b> .....	31
<b>III.1.3.c. Produits Utilisés</b> .....	31
<b>III.1.3. c.1. Le phénol</b> .....	31
<b>III.1.4. Préparation de l'amidon phénylé</b> .....	32
<b>III.1.5. Extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre</b> .....	33
<b>III.1.6. Préparation des solutions mère d'indigo carmine et de bleu de méthylène</b> .....	34
<b>III.1.7. Etude d'indigo carmine et bleu de méthylène par la spectrophotométrie UV-VISIBLE</b> .....	34
<b>III.1.8. Etalonnage de solution</b> .....	35
<b>III.1.9. Influence des paramètres sur l'adsorption</b> .....	36
<b>III.1.10. Formules utilisées</b> .....	36
<b>Partie 2 : Résultats et discussions</b> .....	37
<b>III.2.1. Etude de l'élimination des colorants</b> .....	37
<b>III.2.1.1. Indigo carmine</b> .....	37
<b>a) Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption d'IC sur Le charbon actif grain</b> .....	37
<b>a.1) Influence du temps de contact et de la masse de CAG sur la capacité d'adsorption</b> .....	37
<b>a.2) Influence du pH et de la masse de CAG sur la capacité d'adsorption</b> .....	38
<b>a.3) Influence du pH et de la concentration initiale d'IC sur la capacité d'adsorption</b> .....	39
<b>a.4) Isothermes d'adsorption d'indigo carmine sur le CAG</b> .....	40

<b>b) Influence des conditions opératoires sur la capacité d’adsorption d’IC sur L’Amidon de blé.....</b>	<b>42</b>
<b>b.1) Influence du temps de contact et de la masse d’amidon de blé sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>42</b>
<b>b.2) Influence du pH et de la masse d’Amidon de blé sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>42</b>
<b>b.3) Influence du pH et de la concentration initiale d’IC sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>43</b>
<b>b.4) Isothermes d’adsorption d’indigo carmine sur l’Amidon de blé .....</b>	<b>44</b>
<b>c) Influence des conditions opératoires sur la capacité d’adsorption d’IC sur l’Amidon fabriqué (de pomme de terre) .....</b>	<b>46</b>
<b>c.1) Influence du temps de contact sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>46</b>
<b>c.2) Influence du pH sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>46</b>
<b>d) Influence des conditions opératoires sur la capacité d’adsorption d’IC sur l’Amidon modifié (Amidon phénylé) .....</b>	<b>47</b>
<b>d.1) Spectroscopie Infra-Rouge (FTIR) .....</b>	<b>47</b>
<b>d.2) Influence du temps de contact sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>49</b>
<b>d.3) Influence du pH sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>49</b>
<b>III.2.1.2. Bleu de méthylène .....</b>	<b>50</b>
<b>a) Influence des conditions opératoires sur la capacité d’adsorption de BM sur L’Amidon de blé .....</b>	<b>50</b>
<b>a.1) Influence du temps de contact et de la masse d’amidon de blé sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>50</b>
<b>a.2) Influence du pH et de la masse d’Amidon de blé sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>50</b>
<b>b) Influence des conditions opératoires sur la capacité d’adsorption de BM sur L’Amidon phénylé .....</b>	<b>52</b>
<b>b.1) Influence du temps de contact sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>52</b>
<b>b.2) Influence du pH sur la capacité d’adsorption .....</b>	<b>52</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>54</b>

*Liste des abréviations :*

**THM** : Trihalométhanes.

**DBO** : Demande Biologique en Oxygène.

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène.

**pH** : Potentiel Hydrogène.

**MES** : Matières En Suspension.

**IC** : Indigo Carmine.

**BM** : Bleu de Méthylène.

$\lambda_{\max}$  : Longueur d'onde maximale.

**POA** : Procédés d'Oxydation Avancés.

**CAG** : Charbon Actif Granulé.

**CAP** : Charbon Actif en Poudre.

**CAE** : Charbon Actif Extrudé.

**FTIR** : Infrarouge à transformée de fourrier.

**UV-visible** : Ultra-Violet- visible.

*Liste des tableaux :*

<b>Tableau I.1</b> : Tableau récapitulatif des différentes groupes chromophores, auxochromes. ....	4
<b>Tableau I.2</b> : la classification chimique des colorants.....	5
<b>Tableau I.3</b> : Tableau récapitulatif des propriétés Physiques et Chimiques du colorant indigo carmine.....	10
<b>Tableau I.4</b> : Tableau récapitulatif des propriétés Physiques et Chimiques du colorant bleu de méthylène .....	11
<b>Tableau II.1</b> : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	15
<b>Tableau II.2</b> : Utilisations de l'amidon. ....	25
<b>Tableau II.3</b> : Les principales caractéristiques et propriétés du charbon activé. ....	27
<b>Tableau II.4</b> : Les différentes formes du charbon actif. ....	28
<b>Tableau III.1</b> : Propriétés de Phénol .....	32
<b>Tableau III.2</b> : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption d'IC sur le CAG.....	41
<b>Tableau III.3</b> : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption d'IC sur l'amidon de blé.....	45
<b>Tableau III.4</b> : : regroupe les attributions de bandes représentées sur le spectre des figures 1 et 2.	48

*Liste des figures :*

<b>Figure I.1 :</b> La molécule d'Indigo carmin. ....	9
<b>Figure I.2 :</b> Variation de la couleur d'IC en fonction du pH de la solution. ....	10
<b>Figure I.3 :</b> Déversement du rejet fortement chargé d'IC dans la rivière Ikopa –Antananarivo.....	10
<b>Figure II.1 :</b> Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide .....	15
<b>Figure II. 2 :</b> Les types des isothermes d'adsorption liquide-solide . ....	16
<b>Figure II.3:</b> Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$ ) .....	21
<b>Figure II.4 :</b> Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose. ....	22
<b>Figure II.5 :</b> Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine .....	22
<b>Figure II.6 :</b> Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements. ....	24
<b>Figure II.7:</b> Charbon actif en poudre CAP.....	28
<b>Figure II.8 :</b> Le charbon actif extrudé Charbon actif granulé CAG.....	28
<b>Figure II.9:</b> Charbon actif extrudé CAE.....	28
<b>Figure III.1 :</b> Spectrophotométrie UV-VISIBLE utilisé (SHIMADZU UV-1900 i).....	30
<b>Figure III.2:</b> Centrifugeuse utilisé (SiGMA 4-165).....	31
<b>Figure III.3:</b> Les étapes de préparation de l'amidon phénylé. ....	33
<b>Figure III.4:</b> Les étapes d'extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre. ....	33
<b>Figure III.5:</b> Solutions mères d'indigo carmine et de bleu de méthylène.....	34
<b>Figure III.6:</b> Spectre d'adsorption d'indigo carmine (IC). ....	34
<b>Figure III.7 :</b> Spectre d'adsorption de bleu de méthylène (BM).....	34
<b>Figure III. 8:</b> Préparation d'une série de solutions des différentes concentrations de colorant. ....	35
<b>Figure III.9:</b> Les courbes d'étalonnage d'IC et de BM.....	35
<b>Figure III.10:</b> Influence du temps de contact pour différentes masses sur le rendement d'adsorption d'IC par le CAG (T=25 °C). ....	37
<b>Figure III.11:</b> Influence de pH de la solution et de la masse sur le rendement d'adsorption d'IC par le CAG (T=25°C).....	38

<b>Figure III.12</b> : Influence de la concentration initiale d'IC et du pH sur Le rendement d'adsorption par le CAG (T=25 °C).....	39
<b>Figure III.13</b> : Isothermes d'adsorption d'IC sur le CAG (T=25 °C).....	40
<b>Figure III.14</b> : linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption d'IC sur le CAG. ....	40
<b>Figure III.15</b> : linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption d'IC sur le CAG. ....	41
<b>Figure III.16</b> : Influence du temps de contact pour différentes masses sur le rendement d'adsorption d'IC par l'amidon de blé (T=25 °C).....	42
<b>Figure III.17</b> : Influence du pH et de la masse sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon de blé( T= 25°C). ....	42
<b>Figure III.18</b> : Influence du pH et de la concentration initiale sur la quantité d'IC adsorbée par l'Amidon de blé (T=25 °C). ....	43
<b>Figure III. 19</b> : Isothermes d'adsorption d'IC sur l'Amidon de blé ( T=25°C).....	44
<b>Figure III. 20</b> : linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption d'IC sur l'Amidon de blé.....	44
<b>Figure III.21</b> : linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption d'IC sur l'Amidon de blé. ....	45
<b>Figure III.22</b> : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon préparé ( T=25 °C). ....	46
<b>Figure III.23</b> : Influence du pH sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon préparé (T=25 °C).....	46
<b>Figure III.24</b> : Spectre infra rouge de l'amidon seul. ....	47
<b>Figure III.25</b> : Spectre infra rouge de l'amidon phénylé 5%. ....	47
<b>Figure III.26</b> : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon phénylé et l'Amidon de blé naturel ( T=25°C). ....	49
<b>Figure III.27</b> : Influence du pH sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon phénylé. ....	49
<b>Figure III.28</b> : Influence du temps de contact pour différentes masses sur le rendement d'adsorption de BM par l'Amidon de blé (T=25 °C). ....	50
<b>Figure III. 29</b> : Influence du pH et de la masse sur la quantité de BM adsorbée par l'Amidon de blé (T=25 °C). ....	51
<b>Figure III.30</b> : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption de BM par l'Amidon phénylé et l'Amidon de blé naturel (T=25 °C). ....	52
<b>Figure III.31</b> :Influence du pH sur le rendement d'adsorption de BM par l'Amidon phénylé .....	52

# *Introduction générale*

### Introduction générale

La Terre est appelée la planète bleue en raison de la forte teneur en eau qui représente 71 % de sa surface. Cependant, seulement 3% de l'eau de la terre est de l'eau douce, dont seulement 0,3% se trouve dans les lacs, les marais et les rivières. La croissance démographique prévue, le changement climatique et la répartition inégale de cette ressource au cours des 30 prochaines années pourraient accroître le risque de pénurie d'eau [1].

Environ 1 million de tonnes de colorants sont utilisées chaque année dans le monde dans les tanneries, dans les industries alimentaires, cosmétiques, textiles et médicales, dont 50 % sont rejetées dans les plans d'eau [1]. En raison de leur structure complexe, ils se caractérisent par une grande stabilité, une faible biodégradabilité et s'accumulent facilement à la surface de l'eau. En conséquence, moins de lumière solaire peut pénétrer dans l'eau, provoquant plus de turbidité, ce qui peut entraîner la mort de la vie aquatique et un danger pour l'être humain. Pour cette raison, la qualité et la potabilité de l'eau nécessitant une conservation, doivent être surveillées attentivement et en permanence.

Pour résoudre ce problème, il existe des méthodes de traitement des eaux usées avancées basées sur l'oxydation chimique, les méthodes électrochimiques et l'adsorption.

Cette dernière est l'une des techniques de traitement couramment utilisées pour l'élimination des colorants en raison de sa conception simple et de sa facilité d'utilisation, elle est devenue une méthode analytique de choix [2]. Le matériau le plus utilisé pour ce procédé est le charbon actif, en raison de sa grande capacité d'adsorption, de sa grande surface spécifique et de sa structure microporeuse, mais son utilisation pose des problèmes, notamment son coût élevé, ce qui conduit à la recherche de nouveaux adsorbants [3].

C'est dans cette optique que se situe notre travail qui a pour objectif, l'élimination de deux colorants à savoir l'indigo carmine (IC) et le bleu de méthylène (BM) par l'amidon ainsi, qu'un amidon modifié (phénylé). Ces derniers sont des bio adsorbants utilisés dans l'élimination des polluants des eaux usées.

A cette fin, notre mémoire est présenté selon le plan suivant :

Dans le premier chapitre : nous présentons des rappels théoriques concernant la pollution des eaux, ensuite, un aperçu bibliographique sur les colorants, et les procédés curatifs de traitements.

Dans le deuxième chapitre : nous abordons des généralités relatives à l'adsorption, les adsorbants, amidon et charbon actif.

Le troisième chapitre : illustre les techniques expérimentales et expose les résultats et discussions des essais d'adsorption du bio adsorbant utilisé.

*Chapitre I :*  
*Généralités sur la pollution des*  
*eaux et les types de colorants*

## Partie 1 : Aperçu bibliographique sur la pollution de l'eau :

On distingue généralement plusieurs types d'eaux : les eaux pluviales ; les eaux domestiques ou eaux ménagères ; les eaux agricoles ; et les eaux industrielles [4].

Malheureusement, à notre époque, l'eau est exposée à la pollution de plusieurs côtés.

### **I.1.1. Définition :**

La pollution de l'eau est toute modification de sa composition ayant un caractère gênant ou nuisible pour la consommation humaine. Cette modification peut être causée par tous les rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère [5].

On distingue la pollution accidentelle et la pollution chronique. Une pollution accidentelle est une pollution ponctuelle, souvent de grande envergure, comme une marée noire. Une pollution chronique correspond quant à elle au rejet de matières permanentes de faibles doses de polluants dans un écosystème (émissions urbaines, activités agricoles, rejets industriels) [4].

L'évaluation de la contamination peut être basée sur des classifications selon les propriétés générales de l'effluent. La classification la plus évidente consiste à lister les composés présents dans l'eau selon leur taille. En effet, l'eau à traiter contient de nombreux composés qui forment quatre grandes catégories :

- 1) Les matières en suspension ou MES ;
- 2) Les matières colloïdales ;
- 3) Les matières dissoutes ou solubles ;
- 4) Les matières non-miscibles [4].

Le polluant de l'eau est un polluant chimique de nature organique et inorganique généré par les différentes activités anthropiques. Ce ci regroupe les solvants, les métaux, les produits pharmaceutiques, les pesticide, les sels, les matières colorantes etc... [6,7].

### **I.1.2. Classification de la pollution :**

#### **I.1.2.1. Classification selon le type de polluant :**

Il existe plusieurs façons de classer la pollution (contamination). Selon le type de polluant, la pollution peut être divisée en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique [7,8].

##### **I.1.2.1.a. Pollution physique :**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [5,8].

### **I.1.2.1.b. Pollution chimique :**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables [5,8].

### **I.1.2.1.c. Pollution biologique :**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (les bactéries, virus, parasites, Champignons, etc...) [5,8].

### **I.1.2.2. Classification selon l'origine de la pollution :**

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

#### **I.1.2.2.a. Pollution domestique :**

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc...) [5,9].

#### **I.1.2.2.b. Pollution urbaine :**

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité [5,9].

#### **I.1.2.2.c. Pollution agricole :**

L'agriculture est responsable de l'entrée de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent les sédiments provenant de l'érosion des sols agricoles, les composés de phosphore ou d'azote provenant des déchets animaux et les engrais commerciaux, en particulier les nitrates [5].

#### **I.1.2.2.d. Pollution industrielle :**

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a conduit à une très grave pollution de l'environnement.

En ce sens, l'industrie textile occupe une place parmi les principales industries polluantes suffisamment importante pour être prise en compte [5,10].

## Partie 2 : Aperçu bibliographique sur les colorants :

### I.2.1. Définition :

Un colorant est une substance qui a la propriété d'absorber une partie du spectre de la lumière visible (380 à 750 nm) [11]. Il a des groupes, appelés chromophores qui lui donnent de la couleur et des groupes auxochromes permettent sa fixation. La conversion de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par la transmission, ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. Plus le groupe chromophore donne une lumière électronique, plus la couleur est intense [12]. La couleur résulte de la proportion de lumière qui n'est pas absorbée par le colorant mais réfléchi.

### I.2.2. Structure Chimique [12, 13,14] :

En général, les colorants sont composés d'une variété de groupes chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques conjuguées.

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des différents groupes chromophores, auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitro so (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou = NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (C=S)	Donneurs d'électrons

### I.2.3. Classification des colorants :

#### I.2.3.a. Classification technique (selon leurs natures) :

Les colorants organiques peuvent être divisés en deux catégories :

##### I.2.3.a.1. Colorants naturels :

Ils sont largement répandus, notamment dans les végétaux (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et dans l'organisme des animaux.

Les origines de la teinture remontent à l'antiquité égyptienne. A cette époque, les égyptiens réalisaient des teintures avec les sources naturelles telles que le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge) [15].

##### I.2.3.a.2. Colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques ont progressivement supplanté les colorants naturels [16].

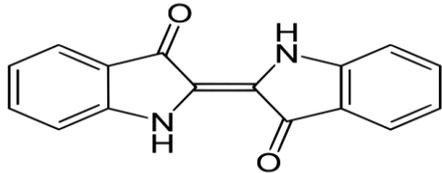
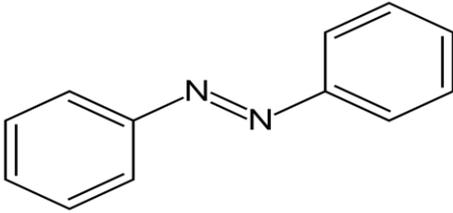
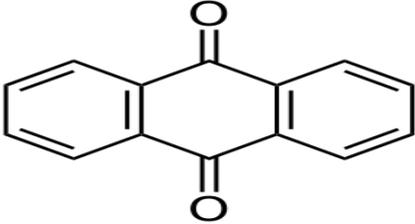
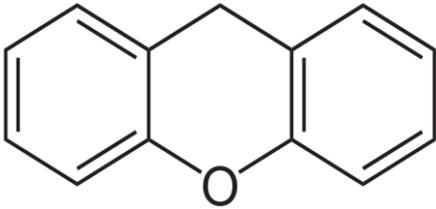
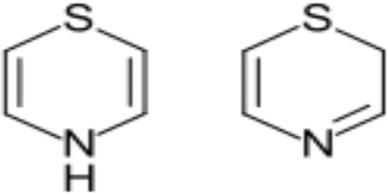
Ce sont des composés qui utilisent des molécules telles que par exemple le benzène, provenant de la distillation du charbon. A partir des matières premières et grâce à une série de procédés chimiques,

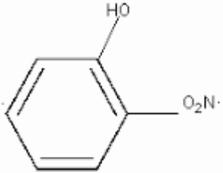
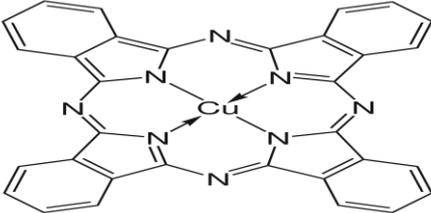
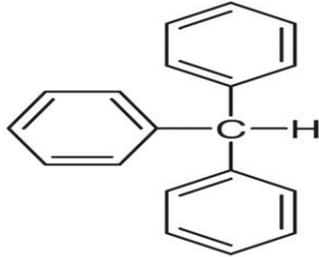
correspondant généralement à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène supplémentaires de la matière première par certains éléments ou radicaux, on peut avoir des intermédiaires dits qui entrent dans la préparation du colorant final [16,17].

### I.2.3.b. Classification chimique :

La classification chimique est basée sur le type de groupe chromophore :

Tableau I.2 : la classification chimique des colorants.

Colorants	Utilisations	Structures
<p><b>Indigoïdes :</b> L'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel [18,19].</p>	-Appliqués sur la fibre (nylon, soie, et le coton).	
<p><b>Azoïques :</b> Ce sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques [18,19, 21].</p>	-Teinture des fibres.	
<p><b>Anthraquinoniques :</b> Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone qui est un chromogène très important [18,19, 20].</p>	-Teinture textile.	
<p><b>Xanthènes :</b> Composés hétérocycliques de formule C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques [18,19, 22].</p>	-Teinture textile ; - Fongicide.	
<p><b>Thiazines :</b> Présence d'un anneau de quatre carbones, un atome d'azote et un atome de soufre [18,19].</p>	- Textile ; - Médecine ; - Pharmacie.	

<p><b>Nitrés et nitrosés :</b></p> <p>Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) [18, 19, 23].</p>	<p>-Coloration de papier.</p>	
<p><b>Phtalocyanines :</b></p> <p>Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre [18,19, 24].</p>	<p>- Colorants ; - Pigments.</p>	
<p><b>Triphénylméthanes :</b></p> <p>C'est un composé organique aromatique C<sub>19</sub>H<sub>16</sub> et sa structure chimique se compose de trois groupes phényle reliés à un atome de carbone central.</p>	<p>- Colorants textile ; - Indicateur de pH.</p>	

### I.2.3.c. Classification tinctoriale (selon le domaine d'application) :

Les classifications chimiques sont intéressantes pour les fabricants de colorants, mais les teinturiers préfèrent les classifications basées sur les domaines d'application.

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes :

#### I.2.3.c.1. Colorants à mordant :

Les colorants à mordant contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour former des complexes de différentes couleurs avec le textile, utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie et le papier [25,26,27].

#### I.2.3.c.2. Les colorants acide ou anionique :

Ces composés sont solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques [25].

#### I.2.3.c.3. Les colorants basique ou cationique :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons solides avec les fibres [28].

#### **I.2.3.c.4. Les colorants développés ou azoïques insolubles :**

Ce type de colorants est insoluble, il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base di-azotée et un agent de couplage. Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides [25].

#### **I.2.3.c.5. Colorants de cuve :**

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau et sont utilisés pour les applications d'indigo qui nécessitent la production d'une cuve avec une bonne résistance aux agents de dégradation [26,27].

#### **I.2.3.c.6. Colorants métallifères :**

Les colorants métallifères (contenant des métaux) sont des complexes forts contenant un atome de métal [26,27].

#### **I.2.3.c.7. Colorants directs :**

Les colorants directs sont des colorants hydrosolubles (présence de groupements sulfonates) et essentiellement des colorants azoïques ou encore des phtalocyanines [26,27].

#### **I.2.3.c.8. Colorants dispersés :**

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture ne se fait plus par solubilisation mais par mise en suspension dans l'eau sous forme d'une dispersion fine, d'où le nom de colorants dispersés [26,27].

#### **I.2.3.c.9. Pigments :**

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et n'ont aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en étant fixés à la surface des fibres avec un liant. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange et rouge) ou des dérivés de phtalocyanines (bleu et vert) [26,27].

#### **I.2.4. Application de colorants :**

Les colorants ont de multiples usages dans différents domaines :

- Teinture et impression de fibres et tissus de toutes sortes ;
- Teinture de peaux et fourrures ;
- Teinture du papier, caoutchouc, feuilles et matières plastiques ;
- Couleurs pour toutes les techniques d'imagerie ;
- Préparation de peinture à la chaux pour la prépeinture et le revêtement de bâtiments ;
- Fabrication d'encres ;
- Colorants alimentaires ;
- Colorants à usage médical et cosmétique.

## **I.2.5. Toxicité des colorants :**

### **I.2.5.1. Influence des colorants sur les êtres vivants et l'environnement :**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes et sont toxiques pour l'homme, les animaux et en particulier pour l'environnement. Ils sont à la base de divers effets sur la santé humaine ; certains colorants sont cancérigènes, mutagènes et tératogènes et sont susceptibles de provoquer divers troubles dont nausées, hémorroïdes, ulcères de la peau et des muqueuses, irritation respiratoire sévère [29, 30, 31].

Les colorants appliqués sur les textiles ne sont pas fixés et finissent dans les eaux usées qui auront une DBO et une DCO élevées, et peuvent nuire à l'eau, à la vie aquatique, en particulier à la faune et à la flore, et ainsi contaminer et poser un risque potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les humains par transport à travers la chaîne alimentaire [29, 31, 32].

#### **I.2.5.1.1. Dangers évidents :**

##### **a) Eutrophisation :**

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des ions minéraux (des nitrates et des phosphates) dans le milieu naturel, introduits en trop grande quantité qui peuvent devenir toxiques pour les poissons, les plantes aquatiques et perturber la production d'eau potable. [12, 33].

##### **b) Sous-oxygénation :**

Si des quantités importantes de matière organique sont ajoutées au milieu aqueux par des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [11, 31].

##### **c) Couleur, Brume, Odeur :**

L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau entraîne l'apparition d'un arrière-goût, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et une coloration anormale. Outre leur aspect disgracieux, les colorants ont la capacité de perturber la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [11,34].

#### **I.2.5.1.2. Dangers à long terme :**

##### **a) Bioaccumulation :**

Si un organisme n'a pas de mécanismes spécifiques pour empêcher la réabsorption d'une substance ou pour l'éliminer après ingestion, alors cette substance s'accumule. Les espèces au sommet de la chaîne alimentaire, y compris les humains, sont exposées à des toxines qui peuvent être jusqu'à mille fois plus élevées que les niveaux d'eau d'origine [12,32].

## b) Cancer :

Bien que la plupart des colorants ne soient pas directement toxiques, une proportion importante de leurs métabolites le sont. Ses effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après la décomposition de la molécule de départ en sous-produits d'oxydation [12, 35, 36].

## c) Sous-produits de chloration :

Le chlore utilisé pour tuer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de la chloration sont responsables du développement de cancers chez l'homme [12].

## I.2.6. Colorants étudiés :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des colorants l'indigo carmine (IC) et le bleu de méthylène (BM).

### I.2.6.1. Indigo carmine (IC) :

#### I.2.6.1.1. Définition :

L'indigo carmin ou acide bleu 74 est l'un des colorants les plus anciens et encore un des plus importants utilisés dans le monde. Il est une substance colorante indigoïde, son nom systématique est "di sodium (2E) -3-oxo-2-(3-oxo-5-sulphonato-2,3-dihydro-1H-indol-2-ylidene) -2,3-dihydro-1H-indole-5-sulphonate". Il se présente sous la forme d'une poudre ou de granulés bleu foncé soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éthanol [37].

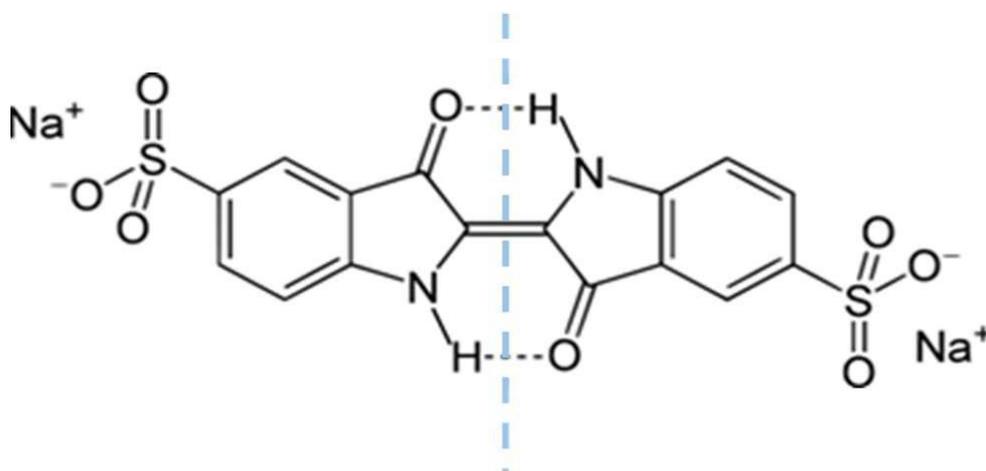


Figure I.1 : La molécule d'Indigo carmin.

#### I.2.6.1.2. Processus de fabrication :

Le carmin d'indigo est préparé par sulfonation de l'indigo (2,2'-indoline-3,3'-dione) qui est l'un des plus anciens colorants naturels connus. À l'origine, il était obtenu à partir des feuilles des plantes *indigofera tinctoria*, *indigofera suifruticosa*, où il se présente sous la forme d'indican, un glycoside d'indoxyle. L'oxydation par exposition à l'air convertit l'indoxyl en indigo [37].

### I.2.6.1.3. Propriétés Physiques et Chimiques du colorant indigo carmine [38] :

Tableau I.3 : Tableau récapitulatif des propriétés Physiques et Chimiques du colorant indigo carmine.

<b>Dénomination</b>	Indigo carmin
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
<b>Masse molaire</b>	466,353 g/mol
<b>Odeur</b>	Inodore
<b>Couleur</b>	Bleu
<b>Absorbance (<math>\lambda_{max}</math>)</b>	608 - 612 nm
<b>Densité</b>	700 - 900 kg/m <sup>3</sup>



Figure I.2 : Variation de la couleur d'IC en fonction du pH de la solution [37].

### I.2.6.1.4. Application :

Sa principale application industrielle est la teinture des vêtements (jeans bleus). En dehors de son utilisation comme colorant textile et comme additif dans les comprimés et les capsules pharmaceutiques ainsi que dans les articles de confiserie, l'indigo carmin est également employé à des fins de diagnostic médical.

### I.2.6.1.5. Toxicité d'indigo carmine :

L'indigo carmin est considéré comme un colorant indigoïde hautement toxique. Son contact peut provoquer des irritations de la peau et des yeux, ainsi que des lésions permanentes de la cornée et de la conjonctive. La consommation de ce colorant peut également s'avérer fatale, car il est cancérigène et peut entraîner une toxicité reproductive, développementale et neuronale. Ainsi, compte tenu de la toxicité de ce colorant, plusieurs tentatives et traitements ont été faites pour éliminer l'indigo carmin des eaux usées avant de le rejeter dans l'environnement.



Figure I.3 : Déversement du rejet fortement chargé d'IC dans la rivière Ikopa –Antananarivo.

## I.2.6.2. Le bleu de méthylène :

### I.2.6.2.1. Définition :

Le bleu de méthylène est un composé organique et un colorant cationique. Il existe comme une poudre vert foncé [39], couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [40].

Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des propriétés Physiques et Chimiques du colorant bleu de méthylène [41].

<b>Dénomination</b>	Bleu de méthylène
<b>Appellation chimique</b>	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
<b>Famille</b>	Colorant basique
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	319,85
<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>	662 – 665
<b>Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C</b>	40

### I.2.6.2.2. Application :

- Coloration du coton, bois, soie et papier [42, 43] ;
- Un limiteur optique combiné à un polymère (contre les lasers intenses) [44] ;
- Un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [45] ;
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [46].

### I.2.6.2.3. Toxicité du bleu de méthylène :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [47,48] ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [42,47] ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [49], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [47, 42,49].

## I.2.7. Méthodes de traitement des colorants (action curative) :

À l'heure actuelle, les systèmes technologiques d'élimination des contaminants organiques tels que les colorants à l'échelle du laboratoire sont bien maîtrisés et largement appliqués, y compris les traitements physico-chimiques (adsorption, technologies membranaires et procédés de séparation à l'état solide-liquide : coagulation, floculation et décantation), chimique (oxydation par : ozone, agents oxydants tels que ...) et biologique (traitement aérobie et anaérobie) [50].

### **I.2.7.a. Traitement physique :**

#### **I.2.7.a.1. Méthodes physico-chimiques : coagulation – floculation :**

Ce sont des processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fine sont transformés en espèces plus visibles et séparables appelées floes par des floculants chimiques [51,53]. Ce procédé nécessite des investissements importants car il génère de grandes quantités de boues et leur réutilisation ou régénération semble être la seule issue [51,52, 53].

#### **I.2.7.a.2. Filtration sur membrane :**

Il s'agit d'une filtration qui utilise une membrane semi-perméable avec des tailles de pores bien définies, permettant de retenir les contaminants de plus grand diamètre. Cette technique est souvent utilisée en dessalement d'eau de mer, dans ce procédé on distingue : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse [12,53].

Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse conviennent le mieux à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [12,54], mais l'osmose inverse reste la plus courante [55].

#### **I.2.7.a.3. Adsorption :**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une technique de séparation très importante. Elle est largement utilisée pour la purification des liquides dans des domaines très variés.

L'adsorption est un phénomène de fixation superficielle sur un corps solide appelé adsorbant, d'un gaz, vapeur, liquide ou d'un soluté, appelé adsorbat [56,57].

### **I.2.7.b. Traitement chimique :**

#### **I.2.7.b.1. Les procédés d'oxydation classique :**

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants forts et différents comme l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O<sub>3</sub>), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), avec ou sans la présence d'un catalyseur. Ces procédés de traitement sont couramment utilisés pour purifier des effluents contenant des contaminants organiques, notamment des colorants, en raison de leur relative facilité de mise en œuvre [58,61].

#### **I.2.7.b.2. Procédés d'Oxydation Avancés (POA) :**

Les procédés d'oxydation avancés impliquent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorant en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O par rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène [59,60].

### **I.2.7.c. Traitement biologique :**

#### **I.2.7.c.1. Traitement aérobie :**

C'est un traitement biologique à base de micro-organismes en présence d'oxygène. Des réacteurs dits à lit bactérien (ou cuves à boues activées) sont utilisés à cette fin. Ils consistent en une station de boues activées dans laquelle des bactéries aérobies décomposent les polluants. Après nettoyage, les boues sont séparées des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Une partie de l'eau est recyclée et l'excédent est éliminé après centrifugation [62]. Cependant, il convient de noter que les colorants tels que les colorants azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont avérés persistants dans cette forme de traitement [63,65].

#### **I.2.7.c.2. Traitement anaérobie :**

En l'absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques entraîne la formation de dioxyde de carbone, de méthane et d'eau. Ce procédé présente une efficacité significative dans le traitement des eaux usées fortement polluées caractérisées par une DCO (Demande Chimique en Oxygène) relativement élevée. Ce procédé produit de grandes quantités de méthane [64,66].

*Chapitre II :*  
*Généralités sur l'adsorption et les*  
*adsorbants*

## Partie 1 : Aperçu bibliographique sur l'adsorption :

### II.1.1. Définition :

L'adsorption est l'un des traitements les plus courants dans la conservation (dépollution) de l'eau, c'est un phénomène physico-chimique qui entraîne une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/ solide) ou (gaz/ solide) on parle donc de couples (adsorbat, adsorbant). La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant [67].

Il s'agit d'un phénomène de fixation des molécules sur la surface d'un solide, régit par l'attraction et le piégeage d'une substance dissoute sur ce dernier : chaque atome ou molécule qui s'approche subit une attraction qui, finalement, peut aboutir à sa fixation dans les circonstances propices ; elle s'effectue en des points particuliers de la surface appelés sites d'adsorption, la désorption de la molécule libère le site [68, 69,70].

L'adsorption peut également être définie comme le processus physique de séparation des mélanges, et le processus par lequel une substance est éliminée par une autre en se concertant à l'interface.

#### L'adsorption peut être spécifique ou non spécifique :

- ✚ L'adsorption spécifique est due à des sites charges sur la surface de l'adsorbant. Les sites exercent des forces importantes sur les molécules. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites par unité de surface.
- ✚ L'adsorption non spécifique est plus générale. Les liaisons sont moins fortes. Cette adsorption est reliée à la surface [71,72].

#### L'adsorption peut être aussi positive ou négative :

- ✚ L'adsorption positive : les molécules vont de la solution vers la surface adsorbante.
- ✚ L'adsorption négative : les molécules vont de la surface adsorbante vers la solution [71,72].

### II.1.2. Types d'adsorption :

Le type d'adsorption (physique ou chimique) dépend des forces agissant entre l'adsorbant et l'adsorbat :

#### II.1.2.1. L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant qui forment la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals [73,74].

#### II.1.2.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique résulte de la liaison chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, elle est donc spécifique et irréversible [75,76].

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [77].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbât
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Très lente
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

### II.1.3. Mécanismes d'adsorption :

L'adsorption se produit en trois étapes :

- 1- Diffusion externe : transfert de masse externe, qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) de l'intérieur de la solution vers la surface externe des particules.
- 2- Diffusion interne : s'effectue dans le fluide qui remplit les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains à travers les pores jusqu'à leur centre.
- 3- Diffusion en surface : pour certains adsorbants, il peut également y avoir une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [78].

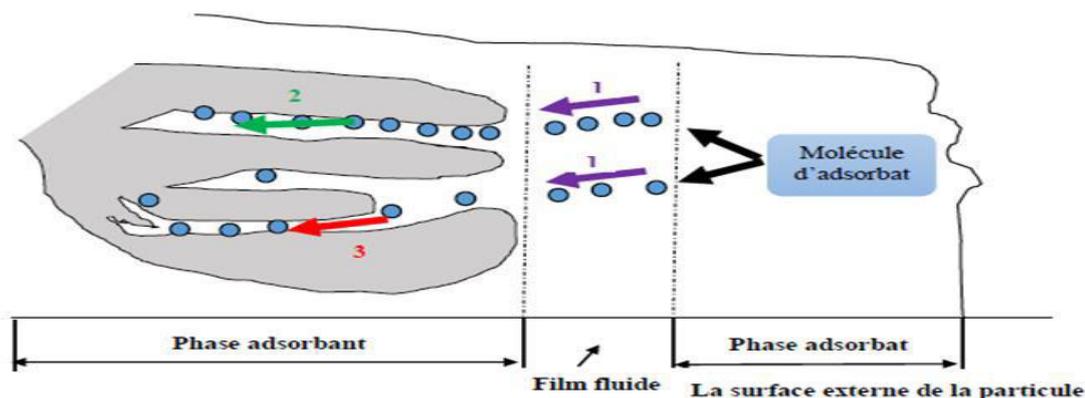


Figure II.1 : Mécanisme du transport d'un adsorbât au sein d'un grain du solide

1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-diffusion en surface [79].

### II.1.4 Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est la principale source d'information sur le processus d'adsorption. Il s'agit de la relation d'équilibre entre la quantité de matière adsorbée et la concentration dans la phase fluide en vrac à température constante [80, 81,82].

L'isotherme est une courbe montrant la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant  $q_e$  ou  $(x / m)$  et la concentration du soluté dans la solution  $c_e$ . Pour cela, une quantité connue d'adsorbant est introduite dans l'eau à traiter, et après un temps de contact donné, la concentration résiduelle en soluté dans la solution est mesurée [80, 81,83]. Soit :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e).V}{m} = \frac{x}{m}$$

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g) ;

$c_e$  : Concentration de soluté à l'équilibre (mg/l) ;

$c_0$ : Concentration initiale de soluté (mg/l) ;

$m$  : Masse d'adsorbant (g) ;

$V$ : Volume de la solution (l) ;

$x$  : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

## II.1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption :

### II.1.4.1.1. L'adsorption liquide-solide :

En ce qui concerne l'adsorption à l'interface solide-liquide, la classification de référence de Giles est toujours utilisée. Il distingue toute une série de courbes réparties en quatre classes appelées isothermes de type L, H, S et C [77,84].

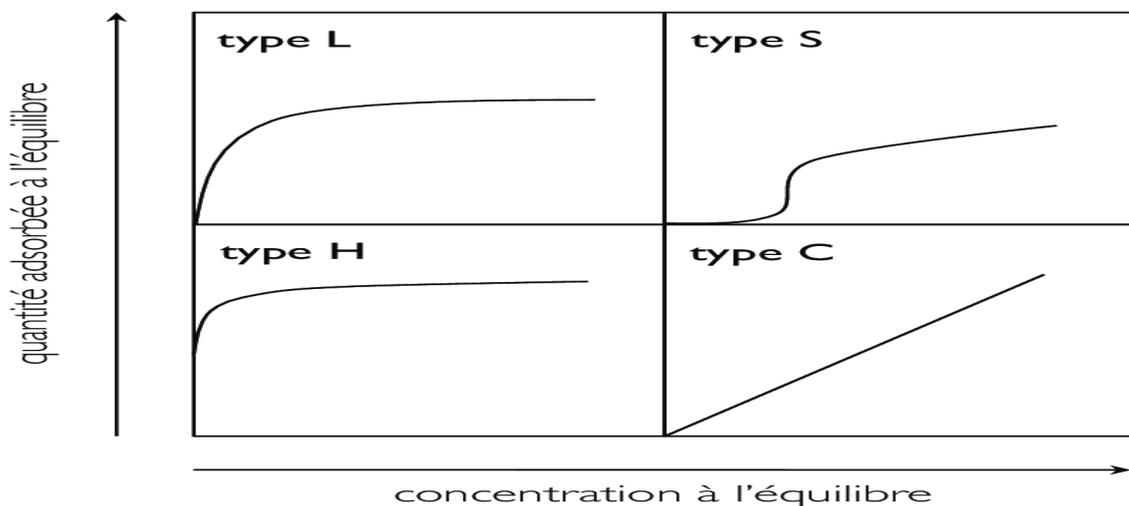


Figure II.2 : Les types des isothermes d'adsorption liquide-solide [85].

#### II.1.4.1.1.a. Isothermes de type S : (dite sigmoïde) :

Les isothermes de cette classe montrent une concavité vers le haut à faible concentration [68,86]. L'augmentation de la concentration en soluté conduit à une augmentation de l'adsorption du produit [68,86, 87].

### II.1.4.1.1.b. Isothermes de type L :

Sont les plus courants, ce comportement se produit lorsque l'adsorption est faible. Ce type d'isotherme reflète la forte affinité de l'adsorbat / adsorbant [68,86]. La forme de la courbe indique que lorsque la concentration d'équilibre augmente, le nombre de sites vacants diminue [68, 86,87].

### II.1.4.1.1.c. Isothermes de type C :

Elles se présentent sous la forme d'une droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [68,86 ,88].

### II.1.4.1.1.d. Isothermes de type H : (haute affinité) :

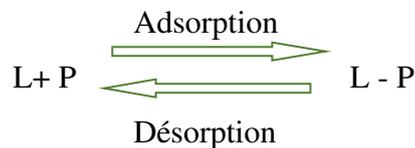
La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée semble être significative à une concentration du soluté dans la solution presque nulle. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [78,97]. Cet isotherme est considéré comme un cas particulier de l'isotherme L où la surface de l'adsorbant a une forte affinité pour le composé [68,86, 87].

## II.1.5. Modèles d'adsorption :

### II.1.5.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle s'applique lorsque l'adsorption se produit en une seule couche.

Elle résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté dans le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé.



Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées) [89,90].

L'équation suivante représente le modèle de Langmuir [91] :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot k_l \cdot c_e}{(1 + k_l \cdot c_e)}$$

Et cette équation représente sa forme linéarisée [102] :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot k_l} + \frac{c_e}{q_m}$$

$q_m$  : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono moléculaire de soluté (mg/g) ;

$K_L$  : Paramètre de Langmuir (l/mg).

### II.1.5.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich, plus couramment utilisé en adsorption multicouche, il permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la saturation de la surface solide, une hypothèse plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir [92].

L'équation suivante représente ce modèle avec sa forme linéarisée [93] :

$$q_e = \frac{x}{m} = k_f \cdot c_e^{\frac{1}{n}}$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e$$

$k_f$  : Constante de Freundlich qui donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque  $k_f$  augmente, la capacité d'adsorption augmente ;

$n$  : Constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption.

### II.1.6. Facteurs influençant à l'équilibre d'adsorption :

#### II.1.6.1. Type d'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et surtout géométriques.

#### II.1.6.2. Surface spécifique :

Dans un milieu liquide, les adsorbants agissent d'abord par sa surface externe. Plus la surface spécifique est grande, l'adsorption est meilleure [94,95].

#### II.1.6.3. Porosité :

Si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules d'un des composants de la solution, alors l'adsorption de ce composé se fait en monocouche.

#### II.1.6.4. Polarité :

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides apolaires adsorbent préférentiellement les corps apolaires [94,96].

#### II.1.6.5. La masse de l'adsorbant :

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse d'adsorbant dans la solution est importante jusqu'à saturation.

### II.1.6.6. Type d'adsorbat :

Pour une bonne adsorption, il faut d'abord qu'il y ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. En revanche, les solides apolaires adsorbent préférentiellement les substances apolaires et l'affinité au substrat augmente avec la masse moléculaire de l'adsorbat [94,97].

### II.1.6.7. Le temps de contact :

La vitesse d'adsorption est généralement rapide au début du procédé puis ralentit car la vitesse maximale d'adsorption est généralement atteinte après un court temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat [94,98].

### II.1.6.8. Température :

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente à mesure que la température diminue [99].

### II.1.6.9. pH :

Le pH du milieu est un facteur affectant la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [100].

### II.1.6.10. Autres facteurs liés aux conditions opératoires :

On cite particulièrement : la concentration en adsorbat, en adsorbant et la vitesse d'agitation [101].

## II.1.7. Adsorbants :

En général, les adsorbants permettent de séparer les composants d'un mélange en les retenant plus ou moins par des liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. À proprement parler, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants qui ont une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent présenter un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques sur 100 ( $m^2/g$ ) et même atteindre quelques milliers ( $m^2/g$ ) ces adsorbants sont nécessairement microporeux.

Les adsorbants industriels les plus courants sont :

- Charbons actifs, zéolithes, gels de silice, argiles activées et alumines activées [102].

### II.1.7.1. Choix d'adsorbant :

Le choix de l'adsorbant dans l'étude du phénomène d'adsorption est vaste, citons :

- Les corps utilisés en tant qu'adsorbants sont des matériaux poreux ou microporeux qui présentent une très grande surface spécifique ;
- Ne présentant aucune détérioration avec le temps et l'usage ;
- L'adsorbant doit avoir une grande capacité d'adsorption à la température ambiante et basse pression, mais une faible capacité d'adsorption à la température maximum du système et haute pression pour obtenir une grande quantité de production du froid ;
- Et présentant un coût abordable en étant largement disponible [103,104].

### II.1.8 Application de l'adsorption :

- La séparation et la purification des mélanges de liquides et de gaz, des produits chimiques en vrac, des isomères et de l'air ;
- Traitement des huiles ;
- L'élimination des impuretés des milieux liquides et gazeux ;
- Traitement des gaz ;
- Industrie textile ;
- Récupération des produits chimiques dans les gaz industriels et les gaz de ventilation ;
- La purification de l'eau ;
- Décoloration et traitement des eaux [103].

### II.1.9. Avantages et inconvénients :

#### II.1.9.1. Avantages :

- Bonne attente d'efficacité sur un large éventail de substances ;
- Possibilité de régénérer l'adsorbant ;
- Flexibilité opérationnelle ;
- S'adapte facilement à la surface du moule existant (nécessite d'installer un protège-filtre pour éviter le colmatage) ;
- Une des méthodes les plus rentables ;
- Possibilité de location d'installations mobiles (ne serait-ce que pour la validation initiale du secteur) [104].

#### II.1.9.2. Inconvénients :

- Ne convient pas au traitement des eaux usées polluées (saturation) ;
- Gestion de l'eau de lavage (lors de la régénération avec de l'eau) ;
- Nécessité d'essais préliminaires en laboratoire (capacités d'adsorption, risque de relargage) ;
- Processus non sélectif ;
- Danger de coûts de régénération ou de rénovation élevés avec des niveaux de pollution élevés [104].

## Partie 2 : Aperçu bibliographique sur l'Amidon :

### II.2.1. Définition :

Parmi la famille des carbohydrates, l'amidon occupe une position unique il est considéré comme un polymère naturel le plus abondant après la cellulose , on le trouve dans les organes de réserves de nombreuse plante. C'est un sucre polyoside de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$  [105,106]. Les sources principales d'extraction d'amidon sont des racines et des graines, principalement du maïs, le tapioca, la pomme de terre, le blé et le riz [105,107].

Les amidons diffèrent les uns des autres par la forme et la taille de leurs granules qui varie entre 2 et 100 nm, et par les proportions respectives des chaînes d'amylose et d'amylopectine qui conditionnent leurs propriétés physiques [105,108].

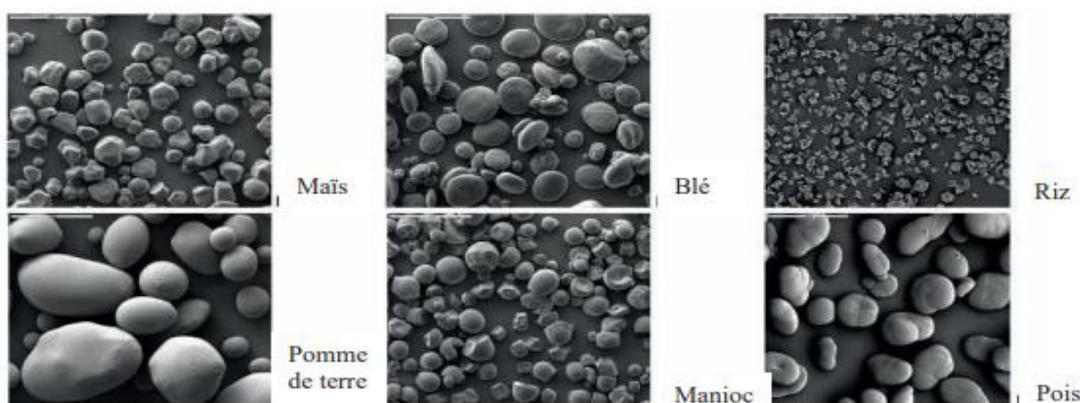


Figure II.3: Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement  $\times 280$ ) [109].

Cet amidon est ensuite utilisé sous sa forme native ou sous une forme modifiée dans diverses industries telles que le textile, l'alimentation, les pâtes et papiers et les industries pharmaceutiques.

### II.2.2. Composition chimique de l'amidon :

L'amidon est un polymère constitué majoritairement d'une fraction glucidique (98 à 99%) liées par des liaisons de type  $\alpha$ -(1-4), et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%) liées par des liaisons de type  $\alpha$ -(1-6) [110,111]. L'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente : l'amylose molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine molécule ramifiée [112].

#### II.2.2.1. Fraction glucidique :

L'hydrolyse acide complète de l'amidon libère de 98 à 99 % de D-glucose. Le D-glucose se trouve dans sa conformation chaise la plus stable (C1), les groupements hydroxyyles C2, C3, C4 et C6 étant en position équatoriale [113,114]. La fraction glucidique est un mélange de deux polymères :

### II.2.2.1.a. Amylose :

L'amylose est un polymère essentiellement linéaire constitué de D-glucose liées par des liaisons de type  $\alpha$ -(1-4) [115]. Pour un amidon donné, l'amylose se compose de chaînes présentant des degrés de polymérisation compris entre 500 et 6000 unités de glucose. La masse molaire de l'amylose varie de 105 à 106 g/mol. La conformation et le mode de liaison de l'amylose lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6, 7 ou 8 unités glucose par tour. Ces hélices forment des cavités hydrophobes qui confèrent à l'amylose sa capacité à complexer des molécules hydrophobes [116].

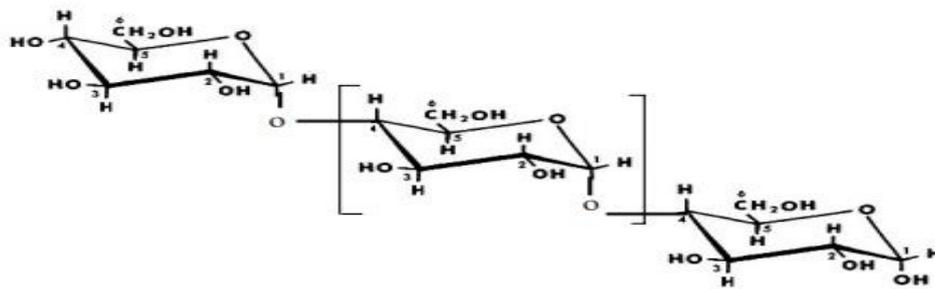


Figure II.4 : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose [117].

### II.2.2.1.b Amylopectine :

L'amylopectine est un polymère fortement branché constitué de résidus D- glucopyranose liés par des liaisons  $\alpha$ . Les liaisons glucosidiques sont  $\alpha$ -(1-4) sauf aux points de branchement où elles sont 5 à 6 % des liaisons glycosidiques  $\alpha$ -(1-6) [118]. L'amylopectine est constituée d'un ensemble de grappes de chaînes généralement classifiées A, B ou C. Les chaînes A, portées par les chaînes B, sont liées à la structure par des liaisons  $\alpha$ -(1-6). Les chaînes B, sont reliées à l'unique chaîne C d'une macromolécule d'amylopectine qui porte l'unique extrémité réductrice [119].

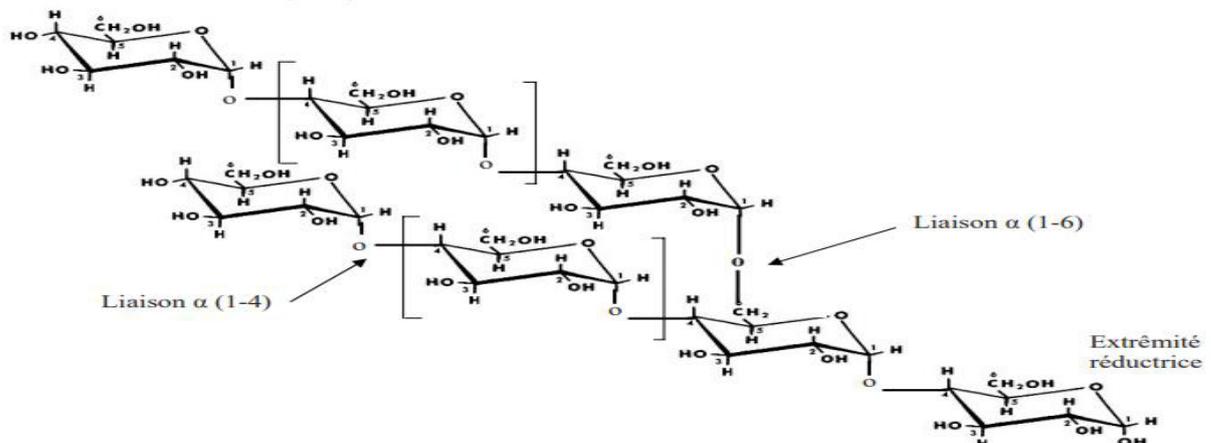


Figure II.5: Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine d'après [120].

### II.2.2.2. Fraction non glucidique :

La fraction non glucidique représente 1 à 2 % du poids total des amidons. Elle est constituée de lipides, de matières azotées, de protéines et de matières minérales dont la localisation au niveau du grain (interne/externe) et la teneur sont fonction de l'origine botanique de l'amidon, des conditions de biosynthèse et dans une moindre mesure, de son histoire technologique (séparation, séchage...) [121,122].

### II.2.3. Propriétés de l'amidon :

#### II.2.3.1. Propriétés physiques :

Plusieurs facteurs physiques influencent sur les amidons tel que :

**-Influence de la température :** l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme une solution colloïdale à chaud (70°C) qui épaissit en donnant un gel couramment appelé empois.

**-Température de gélification :** à partir de 50°C la gélification commence graduellement, elle dépend de la nature de l'amidon, de la taille des grains, de l'agitation moléculaire, et de l'eau employée [123,124].

#### II.2.3.2. Propriétés chimiques :

Il y a trois types d'action qui sont influencée sur les amidons :

**-Action thermique :** elle change le goût et la couleur de l'amidon par dextrinisation.

**-Action chimique et enzymatique :** une hydrolyse partielle de l'amidon par les acides est conduite à la formation de dextrans. Cette hydrolyse est accélérée par un accroissement de température l'amidon [123,124].

On constate que les amidons natifs ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés [123.124].

#### II.2.3.3. Propriétés hydrothermiques:

L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante. A des températures plus élevées, le grain d'amidon passe aux différents états caractéristiques [123,125,126]. A une température supérieure à 60°C et en présence d'un excès d'eau, le grain d'amidon passe par trois états successifs gonflement, gélatinisation et solubilisation [127].

## II.2.4. Les différents types d'amidons :

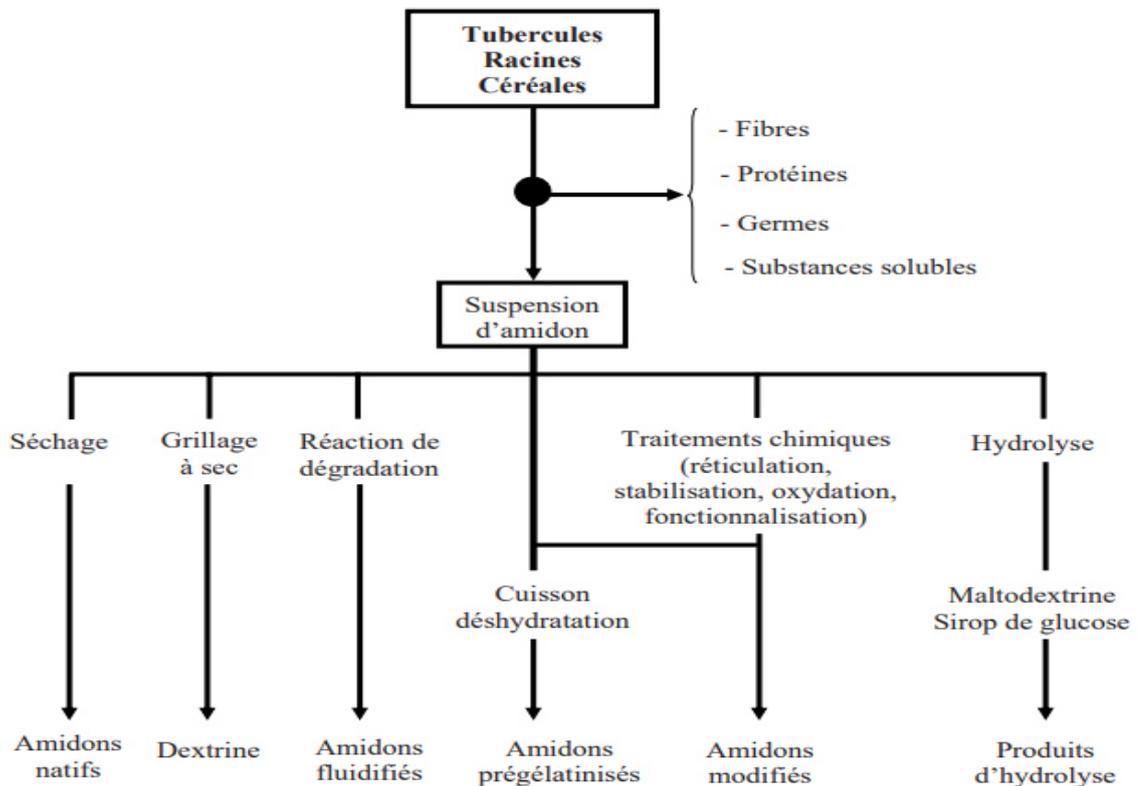


Figure II.6 : Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements [128].

## II.2.5. Technologies de modification des amidons :

Ces traitements permettent de diminuer le poids moléculaire et la viscosité et d'augmenter la solubilité [129] :

### II.2.5.1. Modifications chimiques :

Les modifications chimiques de l'amidon sont développées pour corriger les défauts des amidons natifs, c'est-à-dire pour les adapter aux besoins des industriels de l'alimentation via les exigences des consommateurs [128,130]. Deux principaux types de réactions peuvent être distingués. Il s'agit des réactions qui modifient :

- ✓ La masse moléculaire du polymère : réactions de dégradation et réactions de réticulation.
- ✓ Les propriétés (sans modification majeure de leur masse moléculaire) : réactions de stabilisation et réactions de fonctionnalisation. Pour un même amidon, plusieurs modifications peuvent être réalisées [131].

### II.2.5.2. Modifications physiques :

Les traitements physiques appliqués aux amidons natifs conduisent à des modifications importantes de structure pouvant améliorer leur comportement rhéologique et même leur conférer des propriétés comparables à celles des amidons modifiés chimiquement [132]. Entre autres méthodes physiques on peut citer : les traitements chaleur - humidité, la dextrinisation, les traitements de précuissons.

### II.2.6. Utilisations de l'amidon [130,133] :

Tableau II.2: Utilisations de l'amidon.

<b>Industrie</b>	<b>Utilisation d'amidon/amidon modifié</b>
<b>Adhésif</b>	Production d'adhésif.
<b>Agrochimique</b>	Paillis, livraison de pesticides, enrobages de semences.
<b>Produits de beauté</b>	Poudres visage et talc.
<b>Détergent</b>	Tensioactifs, constructeurs.
<b>Aliments</b>	Modificateur de viscosité, agent de glaçage.
<b>Médical</b>	Prolongateur/remplacement plasma.
<b>Forage pétrolier</b>	Modificateur de viscosité.
<b>Médicaments</b>	Diluant, liant, administration de médicament.
<b>Plastiques</b>	Charge biodégradable.
<b>Textile</b>	Dimensionnement, finition et impression, résistance au feu.

## Partie 3 : Aperçu bibliographique sur le charbon actif :

### II.3.1 Définition :

Les charbons actifs sont les matériaux adsorbants les plus importants et les plus anciens fabriqués et exploités par l'homme dans des nombreuses applications domestiques et industrielles. Ils contiennent un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [134, 135].

### II.3.2. Origine du charbon :

Il existe une multitude de produits d'origine végétale et organique qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : noyaux d'olive, coque de noix de coco ;
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : bouleau, chêne, eucalyptus [136] ;
- Roches sédimentaires d'origine organique contenant au moins 50% de carbone, comme le pétrole et le gaz naturel [137].

### II.3.3. Préparation du charbon actif :

#### II.3.3.1. Carbonisation :

La carbonisation est un craquage thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte, à haute température dans l'intervalle de (400 à 1000 °C), elle décompose la biomasse en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires :

- Une fraction de gaz non condensable ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) ;
- Une fraction de liquides ;
- Une fraction de résidu solide : le charbon composé majoritairement de carbone [138].

#### II.3.3.2. Activation :

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et dans une certaine mesure, pour agrandir les pores créés pendant le processus de pyrolyse, supprimer les structures de carbone désorganisées. Il existe deux méthodes d'activation [139] :

### II.3.3.2.a. Activation physique :

La matière carbonisée est activée à des températures comprise entre (800-1000 °C) sous atmosphère oxydante. Le CO<sub>2</sub> étant un agent d'activation propre et facile à manipuler, est habituellement préféré, car il facilite le contrôle du processus d'activation en raison du taux de réaction lent à une température d'environ 800 °C [140].

### II.3.3.2.b. Activation chimique :

On mélange la substance carbonée avec des réactifs déshydratants et oxydants, on chauffe le mélange, puis on lave. Parmi les réactifs chimiques utilisés : ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, KOH... [141], cette activation se fait à une température de 500°C qui donne un charbon actif où les pores plus larges méso- et macropores prédominent [142].

### II.3.4. Les principales caractéristiques et propriétés du charbon activé :

Tableau II.3 : Les principales caractéristiques et propriétés du charbon activé.

Caractéristique	Description
<b>Taille</b>	Poudre : 0.18mm ; granules : 0,55 -1 mm [143].
<b>Surface d'adsorption</b>	De 850 à 1500 m <sup>2</sup> /g [143].
<b>La densité</b>	La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0,20 et 0,55 g/cm <sup>3</sup> [144].
<b>La dureté</b>	Il dépend de la matière première et du niveau d'activation [144].
<b>Taux de cendre</b>	Plus le taux de cendres est bas, plus le charbon actif est meilleur [145].

### II.3.5. Les différentes formes du charbon actif [146] :

Tableau II.4: Les différentes formes du charbon actif.

Charbon actif en poudre (CAP) :	Charbon actif granulé (CAG) :	Le charbon actif extrudé (CAE) :
-Des particules avec une taille de moins de 0,18 mm.	-Des particules de forme irrégulière de taille 1 mm.	-De forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm.
		
Figure II.7 : CAP [146].	Figure II.8 : CAG [147].	Figure II.9 : CAE [148].

### II.3.6. Réactivation :

La réactivation consiste à désorber les molécules captées par le charbon actif [149]. Il existe trois méthodes de régénération :

#### II.3.6.a. Réactivation thermique :

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Le charbon actif est chauffé à environ 800°C sous atmosphère contrôlée [150].

#### II.3.6.b. Réactivation biologique :

Elle consiste à utiliser des bactéries. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle [151].

#### II.3.6.c. Réactivation chimique :

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C. Les polluants sont ensuite détruits par incinération [141].

### II.3.7. Les applications des charbons actifs [152] :

- Traitement de l'eau potable ;
- Industrie : Purification et catalyse pour une large gamme d'applications industrielles ;
- Médical : Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre.

*Chapitre III :*  
*Etude expérimentale*

## Partie 1 : Matériels et Méthodes :

### III.1.1. Introduction :

Cette partie est consacrée à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption des polluants contenus dans l'eau, tels que les colorants, sur divers adsorbants.

Actuellement, le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux soulignent son efficacité, mais son utilisation reste encore limitée en raison des difficultés de régénération et du coût élevé [153]. Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants efficaces et plus économiques. Notre choix a porté sur l'amidon [154].

### III.1.2. L'objectifs du travail :

L'objectif recherché à travers ce travail est d'étudier l'effet du charbon actif grain et d'Amidon (Amidon de blé commercial, Amidon de pomme de terre préparé, Amidon phénylé) dans le traitement et l'élimination de colorant, et voir les facteurs qui affectent le processus d'adsorption, pour se faire nous avons procédé par :

- Préparation d'Amidon phénylé (Amidon utilise est de blé commercial).
- La collecte de la biomasse (pomme de terre).
- Préparation de l'Amidon de pomme de terre (broyage, tamisage, nettoyage, séchage ...).
- Préparation des solutions que nous voulons étudier (IC, BM).
- Et en fin, nous avons réalisé une étude sur l'effet des facteurs qui affectent l'adsorption.

Ce travail expérimental a été réalisé au niveau du laboratoire pédagogique de Génie des procédés de l'environnement de l'Université de BBA.

### III.1.3. Matériels, appareillages et produits :

#### III.1.3.a. Matériels :

- |                                    |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| -Béchers (100 ml) ;                | -Pissettes ;        |
| -Fioles jaugée (1000 ml, 100 ml) ; | -Papiers filtres ;  |
| -Pipette graduée ;                 | -Thermomètre ;      |
| -Eprouvette graduée ;              | -Tamis ;            |
| -Entonnoirs ;                      | -Boîtes pétries ;   |
| -Tubes à essai + support ;         | -Mortier et pilon ; |
| -Barreaux magnétique ;             | -Tissu filtrant.    |

#### III.1.3.b. Appareillages :

- pH mètre (WTW inolab 230) ;
- Etuve (Memmert) ;
- Une balance de précision (Kern,0.0001 g,  $m_{\max}=240$  g) ;
- Plaque chauffante et agitation (J.P. SELECTA, s.a) ;

- Spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU type (UV-1900i) ;
- Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) ;
- Agitateur ;
- Montage distillation (Plaque chauffante magnétique, statif, ballon, réfrigérant) ;
- Centrifugeuse (SIGMA 4-165).

### III.1.3. b.1. Spectroscopie UV-VISIBLE :

La technique de spectrophotométrie se fonde sur la propriété de la matière, en particulier de certains ions, atomes et molécules d'absorber certaines radiations. Elle consiste à mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée pour en déduire sa concentration, en s'aidant de la loi de Beer-Lambert. Cette loi s'écrit de la manière suivante :

$$A = \text{Log} (I_0/I) = \varepsilon L c$$

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde ;

$I_0$  : intensité du faisceau lumineux monochromatique incident ;

I : intensité du faisceau lumineux émergent ;

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

L : longueur de la cuve (cm) ;

C : concentration de l'espèce à doser.

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-Visible, employée dans le domaine ultraviolet (UV) de 185 à 380 nm environ et visible de 380 à 800 nm environ, est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques [148].



Figure III.1 : spectrophotométrie UV-VISIBLE utilisé (SHIMADZU UV-1900 i).

### III.1.3. b.2. Spectroscopie infrarouge (IR) (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier est certainement l'une des techniques analytiques les plus importantes disponible pour les scientifiques d'aujourd'hui, c'est une technique basée sur les vibrations des atomes d'une molécule. Un spectre infrarouge est généralement obtenu en passant des rayonnements infrarouges à travers un échantillon et déterminer quelle fraction du rayonnement incident est absorbé à une énergie particulière [155].

### III.1.3. b.3. Centrifugeuse :

Est un appareil destiné à imprimer une force centrifuge, grâce à un mouvement de rotation, d'un mélange généralement liquide/solide.



Figure III.2: Centrifugeuse utilisé (SiGMA 4-165).

### III.1.3.c. Produits Utilisés :

- L'indigo carmine IC (AnalarR) ;
- L'hydroxyde de sodium (NaOH SPECILAB 99%) ;
- L'acide chlorhydrique (HCl AnalaR NORMAPUR) ;
- Charbon actif grain (Panreac) ;
- Amidon de blés (vendu par la société Shipper Sigma Aldrich chemical, S5127).
- Bleu de méthylène BM (LABOSI) ;
- Phénol (MERCK ART,206) ;
- Acétone (Fisher 99.8%) ;
- Pomme de terre ;

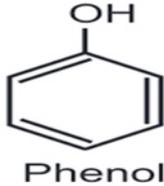
### III.1.3. c.1. Le phénol :

#### III.1.3. c.1.1. Définition :

Le phénol est un composé organique aromatique, compose de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle ( $-OH$ ). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure, est relativement simple, le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique [156].

### III.1.3. c.1.2. Propriétés physico-chimiques :

Tableau III.1 : Propriétés de Phénol [157].

Nom	Phénol
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	94.11
Formule chimique	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Structure	
Pka	9.9
Solubilité (g.l <sup>-1</sup> )	87
Longueur d'onde (nm)	270
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.07
Point de fusion (°C)	40.5
Point d'ébullition (°C)	181.7
Température d'auto-inflammation	715 °C

### III.1.3. c.1.3. Domaine d'application du phénol :

Le phénol constitue un des grands produits intermédiaires de l'industrie chimique. Il est utilisé dans des fabrications très diverses mais principalement en synthèse organique tels que :

- L'industrie des matières plastiques (phénoplastes) ;
- L'industrie pharmaceutique (produits désinfectants, aspirine, paracétamol, etc.) ;
- La fabrication de détergents, pesticides, etc... [158].

### III.1.4. Préparation de l'amidon phénylé :

-L'amidon utilisé est l'amidon de blé commercial.

La préparation de notre biopolymère a été effectuée par modification de l'amidon par un monomère organique (le phénol) selon le mode opératoire suivant :

- 1-Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant il a été introduit un mélange d'amidon (95%) et de Phénol (5%) dans 70 ml d'eau distillée ;
- 2-L'ensemble est soumis sous agitation, à température de 90°C pendant 4 h, avec un pH=8 ;
- 3-Lavage des biopolymères formés dans l'éthanol et l'acétone plusieurs fois ;
- 4-Filtrage et séchage des biopolymères à l'étuve pendant 12 h.

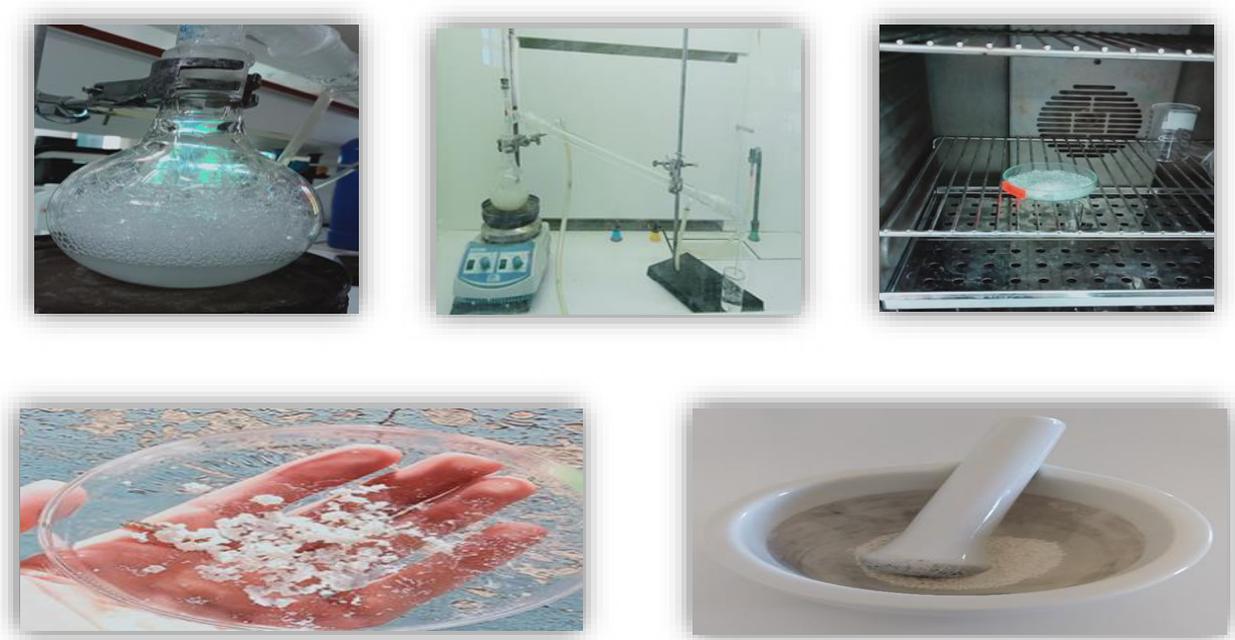


Figure III.3 : Les étapes de préparation de l'amidon phénylé.

### III.1.5. Extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre :

- 1-Apres épluchage, lavage et coupage en petits dés la pomme de terre est broyée pendant 20 minutes ;
- 2-La suspension obtenue est filtrée à travers un tissu filtrant et purifiée par une série de lavages ;
- 3-Le substrat d'amidon est recueilli au fond du récipient que nous diluons avec l'eau de lavage ;
- 4-Cette solution est laissée en décantation 6 heures pour obtenir une concentration d'amidon ;
- 5-Ce dernier est lavé avec de l'acétone, puis séchée à la température ambiante pendant 48 heures ;
- 6-L'amidon est finalement broyé puis passer à travers un tamis de 0.25 mm d'épaisseur de mailles.



Figure III.4 : Les étapes d'extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre.

### III.1.6. Préparation des solutions mère d'indigo carmine et de bleu de méthylène :

- 1- A l'aide d'une balance analytique et spatule, on pèse 1g d'indigo carmine et de bleu de méthylène ;
- 2- On met cette quantité d'IC et de BM dans des fioles jaugées (1 litre) ;
- 3- On ajoute l'eau distillée avec l'agitation jusqu'à le trait de jauge.



Figure III.5: Solutions mères d'indigo carmine et de bleu de méthylène.

### III.1.7. Etude d'indigo carmine et bleu de méthylène par la spectrophotométrie UV-VISIBLE :

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-1900i, il permet de réaliser un balayage radial allant de l'UV jusqu'au visible (185 à 800 nm).

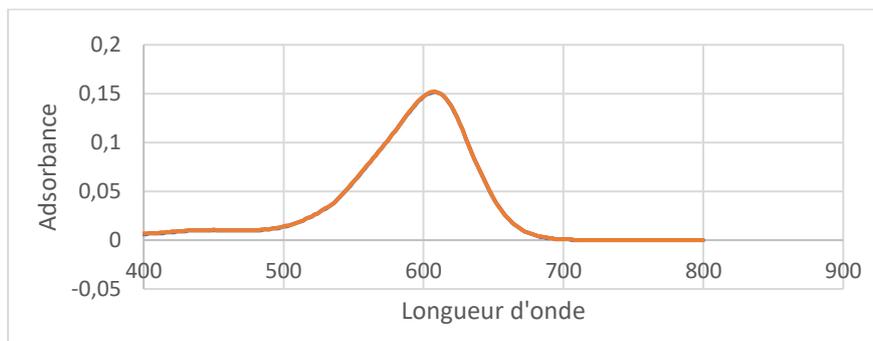


Figure III.6: Spectre d'adsorption d'indigo carmine (IC).

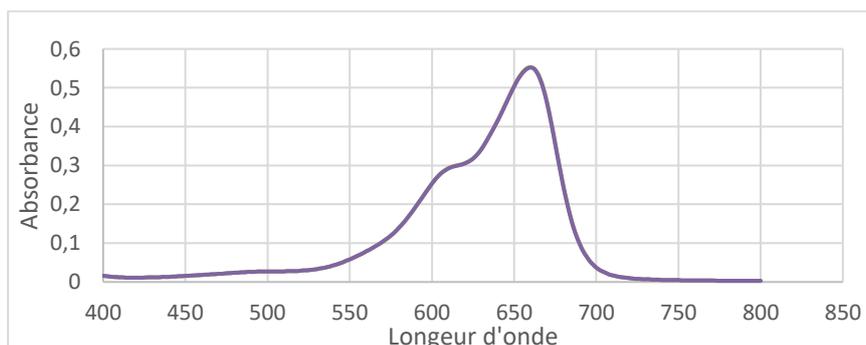


Figure III.7 : Spectre d'adsorption de bleu de méthylène (BM).

On remarque sur la Figure III.6 et III.7 que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$  pour l'IC et  $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$  pour le BM. A ces longueurs d'ondes maximale, nous avons établi les courbes d'étalonnage pour les colorants indigo carmine et bleu de méthylène. Ces courbes nous permettent de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

### III.1.8. Etalonnage de solution :

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de 7 béchers (100 ml) de solutions de concentrations bien déterminées.



Figure III.8 : Préparation d'une série de solutions des différentes concentrations de colorant.

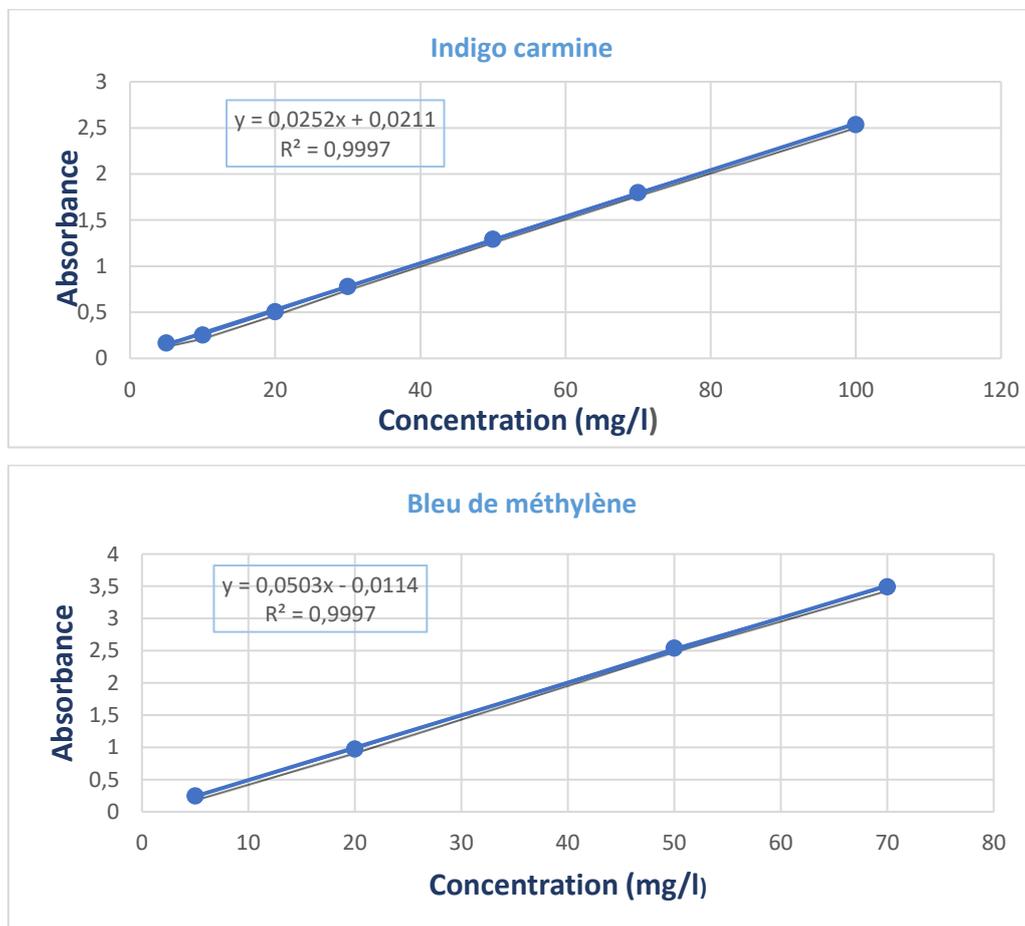


Figure III.9: Les courbes d'étalonnage d'IC et de BM.

### III.1.9. Influence des paramètres sur l'adsorption :

Pour étudier le phénomène d'adsorption d'IC sur le charbon actif, l'amidon de blé commercial, l'amidon de pomme de terre préparé et l'amidon modifié (phénylé), et de BM sur l'amidon de blé commercial et l'amidon modifié (phénylé), nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes : temps de contact, masse d'adsorbant, concentration initiale d'adsorbé et le pH.

#### III.1.9.1. Influence du temps :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles du temps et la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

#### III.1.9.2. Influence de la masse :

L'influence de la masse d'adsorbant est très indispensable pour connaître la meilleure quantité adsorbée à quelle masse.

#### III.1.9.3. Influence de la concentration initiale de l'adsorbé :

On prépare des solutions de concentrations allant de (5 mg/l, 70 mg/l) ;

-Le volume de la solution est 100 ml ;

-La vitesse d'agitation est 300 tr/ min, pendant 3 heures ;

-A la fin de la réaction on mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations.

#### III.1.9.4. Influence du pH :

Le pH des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [159], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbé et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [160].

### III.1.10. Formules utilisées :

Pour calculer la quantité d'IC et BM adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/g), on utilise la formule

suivante :

$$q_e = (c_0 - c_e) * \frac{V}{m}$$

$c_e$  : Concentration de colorant dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/l) ;

$c_0$  : Concentration initiale de soluté (mg/l) ;

$V$  : Volume de la solution (l) ;

$m$  : Masse d'adsorbant (g).

Pour calculer le rendement  $R$  de l'enlèvement de colorant à l'instant  $t$ , on applique la formule :

$$R(\%) = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} * 100$$

Pour calculer le paramètre d'équilibre adimensionnel :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L c_0)}$$

$K_L$  : Paramètre de Langmuir (l/mg).

## Partie 2 : Résultats et discussions :

Cette partie présente tous les résultats obtenus à l'issue de la présente étude ainsi que leurs discussions :

### III.2.1. Etude de l'élimination des colorants :

Notre étude est basée sur l'utilisation de deux colorants qui sont l'indigo carmine est le bleu de méthylène.

#### III.2.1.1. Indigo carmine :

**a) Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption d'IC sur Le charbon actif grain :** plusieurs paramètres ont été employées pour étudier l'adsorption :

##### a.1) Influence du temps de contact et de la masse de CAG sur la capacité d'adsorption :

L'étude de l'influence du temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant sur la capacité d'adsorption est une étape importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour cela quatre cinétiques ont été réalisées pour les masses suivantes : 1.5 g, 2 g, 3 g et 4 g.

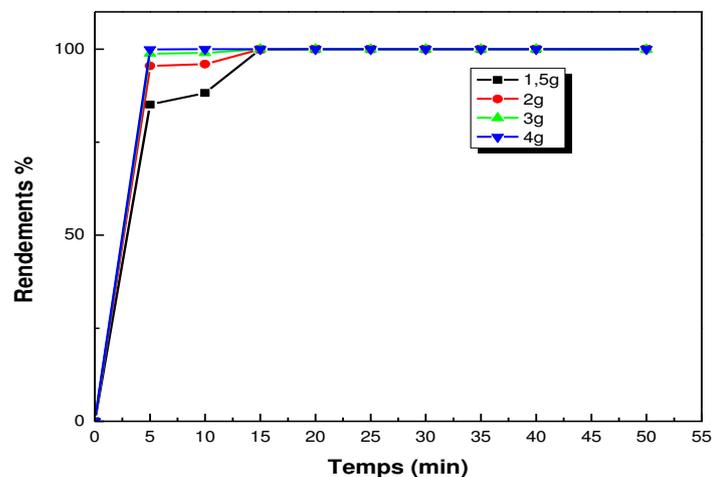


Figure III.10: Influence du temps de contact pour différentes masses sur le rendement d'adsorption d'IC par le CAG (T=25 °C).

Les résultats illustrés sur la figure (III.10) montrent une augmentation du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact et en fonction de l'augmentation de la masse d'adsorbant (CAG). Les courbes présentent la même tendance.

Durant la première phase, on observe une augmentation rapide de rendement d'adsorption d'IC avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pendant les premières 5 minutes, au cours desquelles

sont adsorbées 85% à 99%, ce qui peut correspondre à l'adsorption d'IC à la surface des particules de l'adsorbant. Cette première phase constitue l'essentiel de l'adsorption car le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau (CAG) est important.

Dans la seconde étape, l'occupation des sites d'adsorption nécessite une diffusion au sein des micropores de l'adsorbant qui limite la cinétique de fixation. Elle augmente graduellement en fonction du temps (15 minutes) dans toutes les masses ce qui correspond à l'établissement de l'équilibre. Cette étape correspond au transport du colorant dans le matériau.

A partir de  $t=15$  minutes la capacité d'adsorption reste constante 99%, malgré l'augmentation de la masse d'adsorbant. C'est le phénomène de saturation, l'équilibre est atteint.

### a.2) Influence du pH et de la masse de CAG sur la capacité d'adsorption :

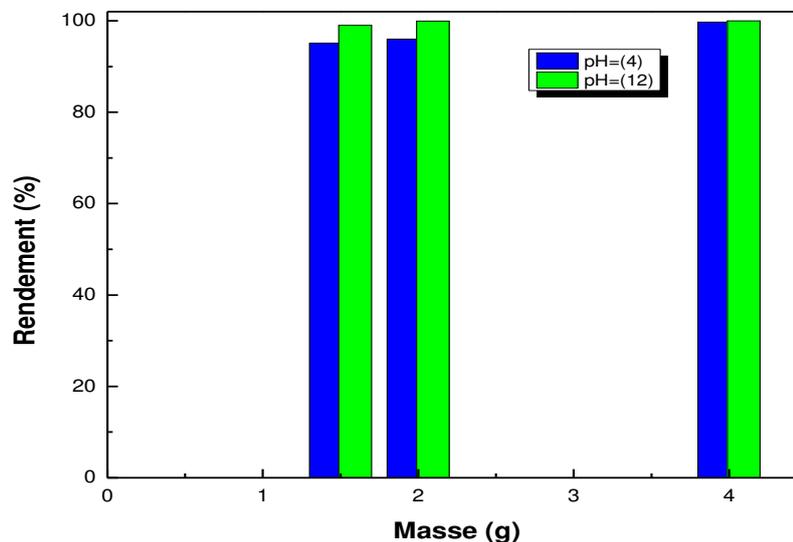


Figure III.11 : Influence de pH de la solution et de la masse de CAG sur le rendement d'adsorption ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ).

A partir de la figure III.11, en milieu acide ( $\text{pH}=4$ ), la capacité d'adsorption du colorant d'IC sur le charbon actif grain augmente de manière significative avec l'augmentation de masse ou on atteint une valeur de rendement 99%, et ceci avec une masse de 4 g.

En parallèle, en milieu basique ( $\text{pH}=12$ ), la capacité d'adsorption du colorant d'IC sur le charbon actif grain reste presque constante avec l'augmentation de masse, et le rendement est de 99%.

Donc on observe une légère augmentation de rendement d'adsorption d'IC lorsque le pH est basique ( $\text{pH}=12$ ) avec toutes les masses jusqu'à saturation.

La petite évolution de rendement dans le domaine des pH étudiés peut être expliquée par le fait que lorsque le pH de la solution est supérieur au pH de la surface de charbon actif grain, les molécules

des colorants (IC) sont bien retenues par la surface du charbon ceci est dû à la différence de charge portée par les deux composés. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes de charbon actif et des colorants. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente et la solution devient de plus en plus basique.

Il est à noter que l'augmentation du rendement à pH élevé peut ne pas être liée au phénomène d'adsorption. En effet lors de l'ajustement du pH, on observe à l'œil nu, avant la mise en contact, une légère décoloration.

### a.3) Influence du pH et de la concentration initiale d'IC sur la capacité d'adsorption :

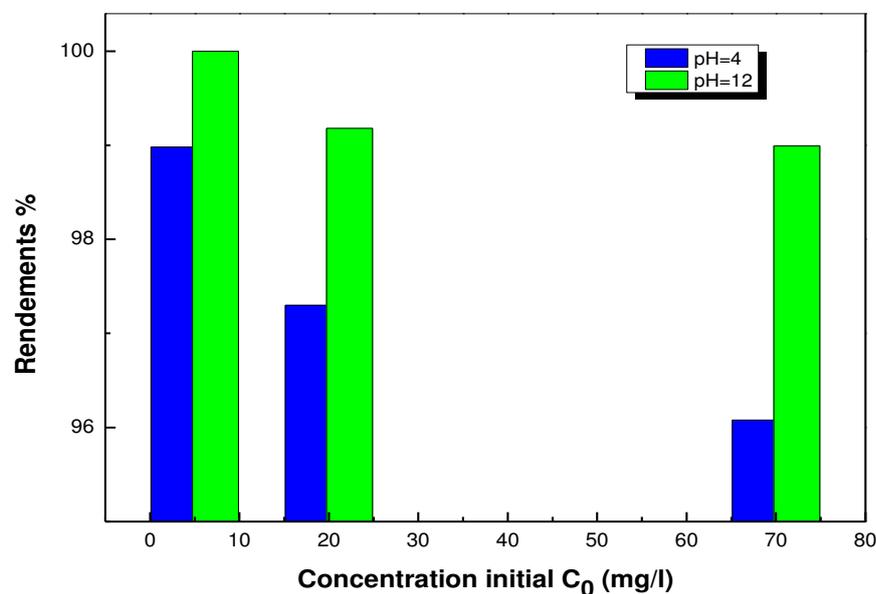


Figure III.12 : Influence de la concentration initiale d'IC et du pH sur le rendement d'adsorption ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

La capacité d'adsorption (figure III.12) du colorant d'IC sur le charbon actif grain en milieu acide (pH=4), diminue de manière légère avec l'augmentation de concentration initiale (jusqu'à 95% de rendement à  $C_0=70\text{ mg/l}$ ).

La capacité d'adsorption milieu basique (pH=12) du colorant d'IC sur le charbon actif grain diminue de manière légère avec l'augmentation de concentration initiale (jusqu'à 98.5% de rendement à  $C_0=70\text{ mg/l}$ ).

Donc il y'a une légère augmentation de rendement d'adsorption d'IC lorsque le pH est basique (pH=12), tandis que le rendement d'adsorption, sur le charbon actif grain de notre colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de fait que les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés.

#### a.4) Isothermes d'adsorption d'indigo carmine sur le CAG :

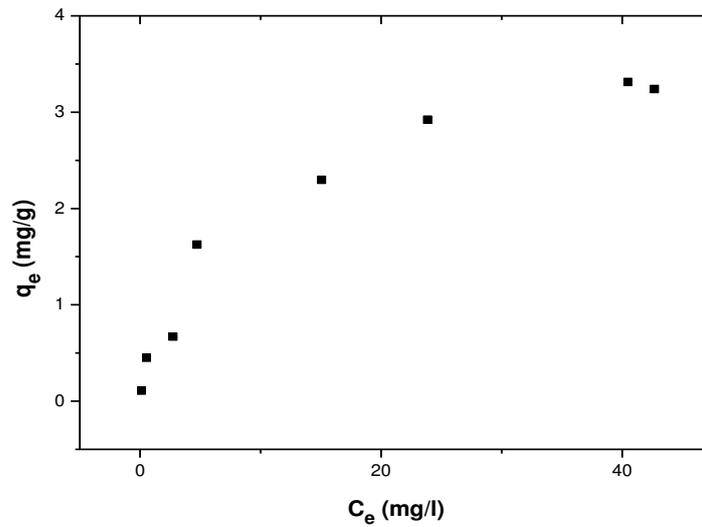


Figure III.13: Isothermes d'adsorption d'IC sur le CAG ( $T=25$  °C).

On observe que, la quantité adsorbée croît rapidement pour une quantité maximale d'adsorption de l'ordre de 3.3 mg/g. Quand la concentration initiale en colorant augmente, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption. Les résultats montrent pour ce colorant (IC) que l'isotherme est de type L, qui correspond à la classification de Gilles. Ainsi nous allons appliquer les modèles de Langmuir et celui de Freundlich.

##### a.4.1) Isothermes de Langmuir :

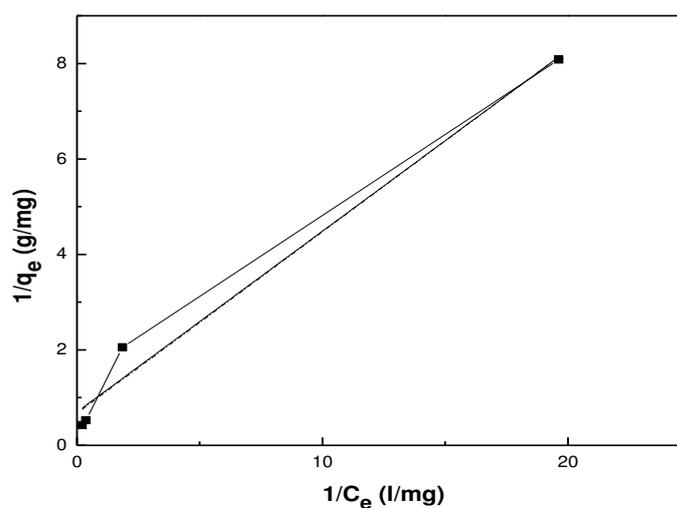


Figure III.14: linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption d'IC sur le CAG.

## a.4.2) Isothermes de Freundlich :

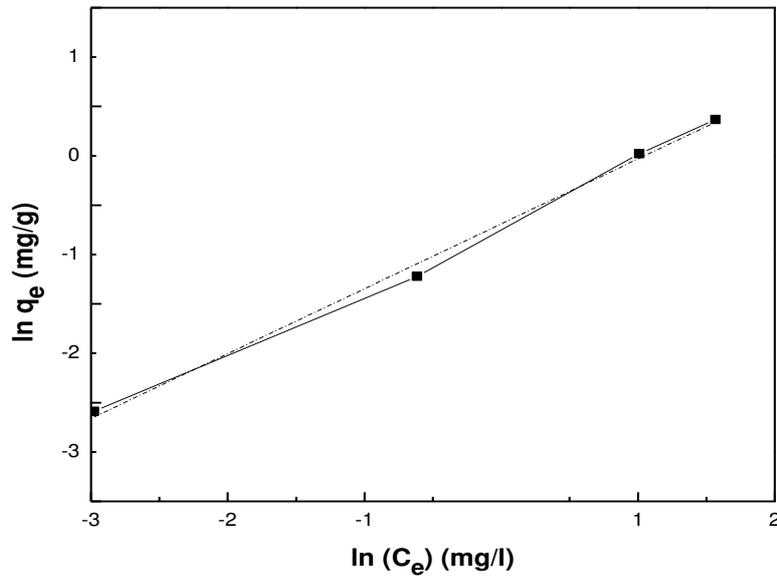


Figure III.15 : linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption d'IC sur le CAG.

Tous les résultats déduits à partir des courbes de modélisation selon Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le Tableau III.2:

Tableau III.2: Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption d'IC sur le CAG.

Paramètres de LANGMUIR				Paramètres de FREUNDLICH		
$k_1 (\frac{1}{mg})$	$q_m (\frac{mg}{g})$	$R_L$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
1.7737	1.4827	0.027	0.97497	0.8352	1.52	0.99392

Pour l'isotherme de Langmuir, le constant  $R_L$  nous renseigne sur la qualité de l'adsorption. On remarque que  $0 < R_L < 1$  ce qui confirme que l'adsorption est favorable pour ce type d'adsorbant.

On remarque aussi que le paramètre « n » du modèle de Freundlich est supérieur à 1 ce qui confirme aussi que l'adsorption est favorable pour ce type d'adsorbant (lorsque  $\frac{1}{n} < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente).

Le tableau III.2 montre que les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle FREUNDLICH sont plus proches de 1 ( $0.97497 < 0.99392$ ) que ceux du modèle de LANGMUIR.

Donc la modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich.

## b) Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption d'IC sur L'Amidon de blé :

### b.1) Influence du temps de contact et de la masse d'amidon de blé sur la capacité d'adsorption :

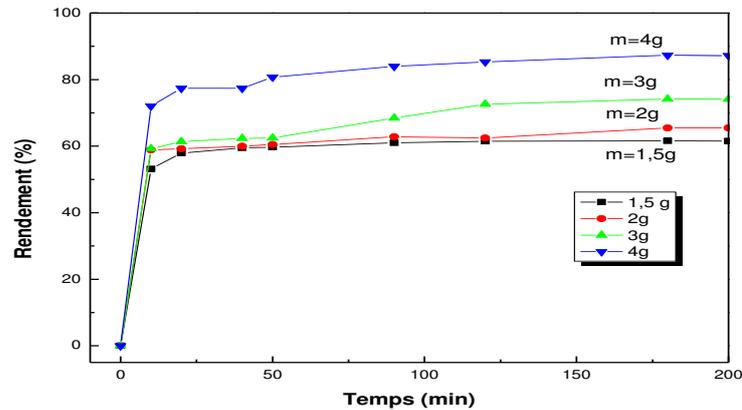


Figure III.16 : Influence du temps de contact pour différentes masses sur le rendement d'adsorption d'IC par l'amidon de blé (T=25 °C).

Les résultats illustrés sur la figure III.16 montrent une augmentation de rendement d'adsorption en fonction du temps de contact et en fonction de l'augmentation de la masse d'adsorbant (Amidon). Les courbes présentent la même tendance : Une adsorption rapide (20 minutes) puis un étalement avec une saturation analogue de 58 à 90 %, aux mêmes intervalles de temps 180 minutes.

A partir de t=180 minutes la capacité d'adsorption reste constante, malgré l'augmentation de la masse d'adsorbant. C'est le phénomène de saturation, l'équilibre est atteint.

### b.2) Influence du pH et de la masse d'Amidon de blé sur la capacité d'adsorption :

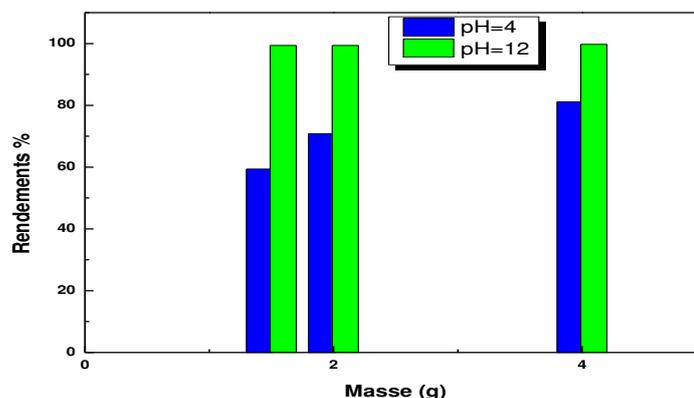


Figure III.17: Influence du pH et de la masse sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon de blé (T= 25°C).

A partir de la figure III.17, en milieu acide (pH=4), la capacité d'adsorption du colorant d'IC sur l'Amidon augmente de manière significative avec l'augmentation de la masse d'amidon de blé (4g) et le rendement atteint une valeur de 80%.

Par contre en milieu basique (pH=12), la capacité d'adsorption du colorant d'IC sur l'Amidon augmente de manière très légère avec l'augmentation de masse et le rendement atteint une valeur de 99%.

On remarque une augmentation importante de rendement d'adsorption d'IC (de 80 à 99%) avec l'augmentation de pH jusqu'à pH=12, dans tous les masses jusqu'à saturation.

### b.3) Influence du pH et de la concentration initiale d'IC sur la capacité d'adsorption :

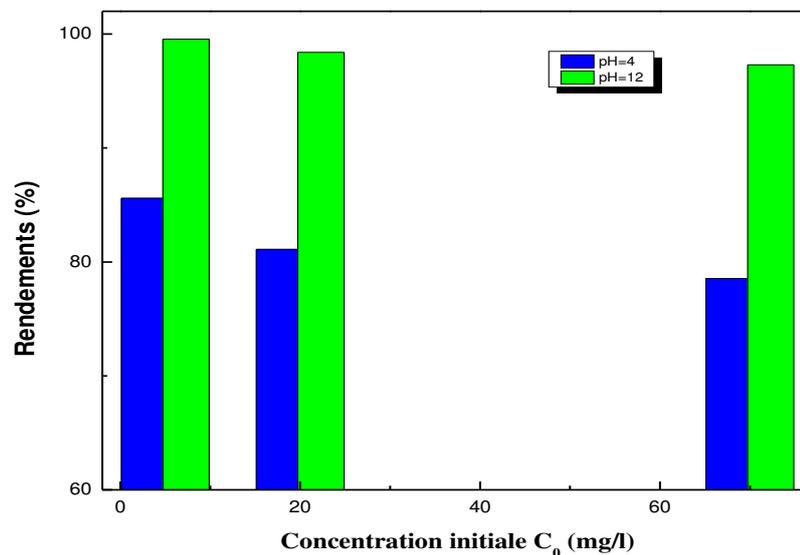


Figure III.18 : Influence du pH et de la concentration initiale sur la quantité d'IC adsorbée par l'Amidon de blé (T=25 °C).

La figure III.18 représente la variation du rendement en fonction du milieu réactionnel on remarque que le rendement de l'adsorption en milieu acide du colorant d'IC sur l'Amidon diminue de manière significative avec l'augmentation de concentration initiale et atteint une valeur 77%.

**En revanche en milieu basique** le rendement de l'adsorption du colorant d'IC sur l'Amidon diminue de manière légère avec l'augmentation de concentration initiale et atteint une valeur 97%.

Les résultats montrent une augmentation importante de rendement d'adsorption d'IC avec l'augmentation de pH (à pH=12), tandis que le rendement d'adsorption sur l'Amidon, diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution en ce dernier.

#### b.4) Isothermes d'adsorption d'indigo carmine sur l'Amidon de blé :

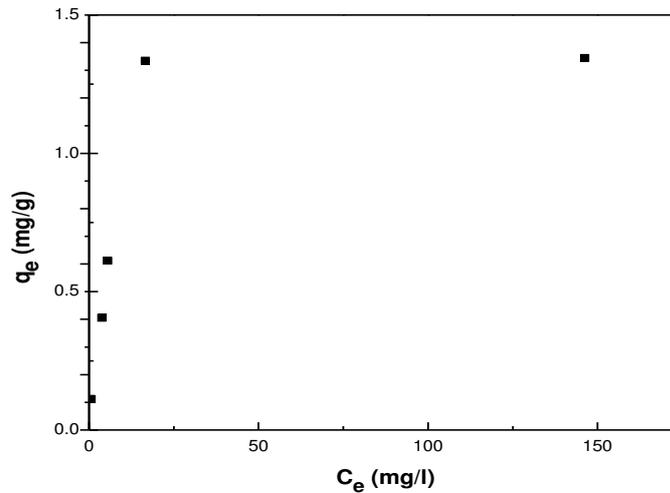


Figure III.19 : Isothermes d'adsorption d'IC sur l'Amidon de blé ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ).

On observe que, la quantité adsorbée croît rapidement pour se stabiliser à une quantité maximale de l'adsorption de l'ordre de 1.3 mg/g. Quand la concentration initiale en colorant augmente, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption. Les résultats montrent pour ce colorant (IC) que l'isotherme est de type L, qui correspond à la classification de Gilles. Ainsi nous allons appliquer les modèles de Langmuir et celui de Freundlich.

##### b.4.1) Isothermes de Langmuir :

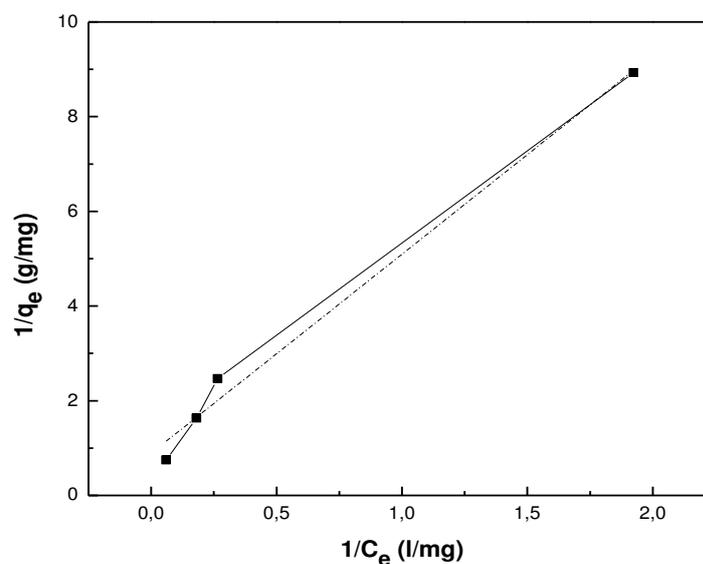


Figure III. 20 : linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption d'IC sur l'Amidon de blé.

## b.4.2) Isothermes de Freundlich :

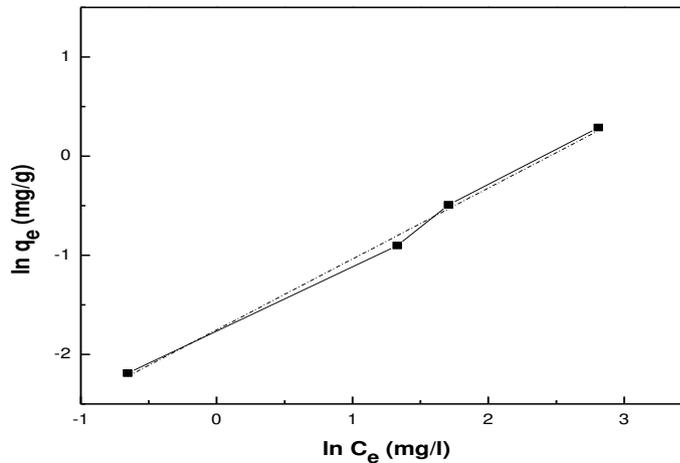


Figure III.21 : linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption d'IC sur l'Amidon de blé.

Tous les résultats déduits à partir des courbes de modélisation selon Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le Tableau III.3 :

Tableau III.3 : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption d'IC sur l'amidon de blé.

Paramètres de LANGMUIR				Paramètres de FREUNDLICH		
$k_l$ ( $\frac{1}{mg}$ )	$q_m$ ( $\frac{mg}{g}$ )	$R_L$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
0.2118	1.1224	0.19	0.98657	0.1733	1.3982	0.99363

-Pour l'isotherme de Langmuir, le constant  $R_L$  nous renseignent sur la qualité de l'adsorption. On remarque que  $0 < R_L < 1$  ce qui confirme que l'adsorption est favorable pour ce type d'adsorbant.

-On remarque aussi que le paramètre « n » du modèle de Freundlich est supérieur à 1 ce qui confirme aussi que l'adsorption est favorable pour ce type d'adsorbant (lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente).

Le tableau montre que les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle FREUNDLICH sont plus proches de 1 que ceux du modèle de LANGMUIR.

Donc la modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich.

### c) Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption d'IC sur l'Amidon préparé (de pomme de terre) :

#### c.1) Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption :

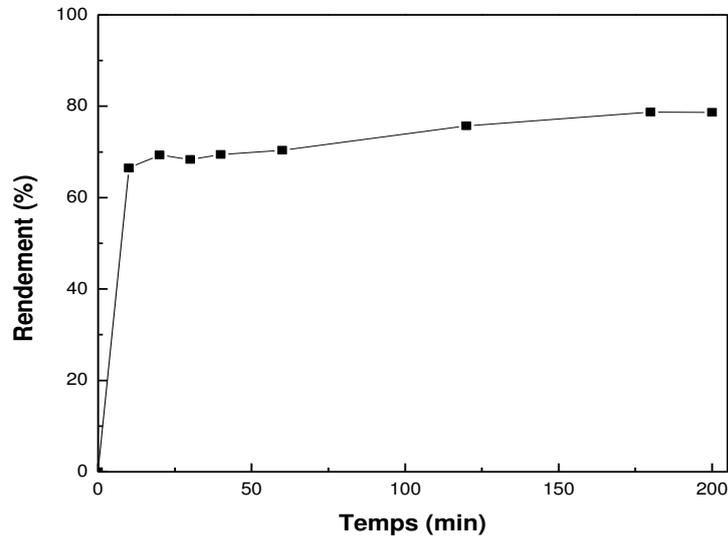


Figure III.22 : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon préparé (T=25 °C).

#### c.2) Influence du pH sur la capacité d'adsorption :

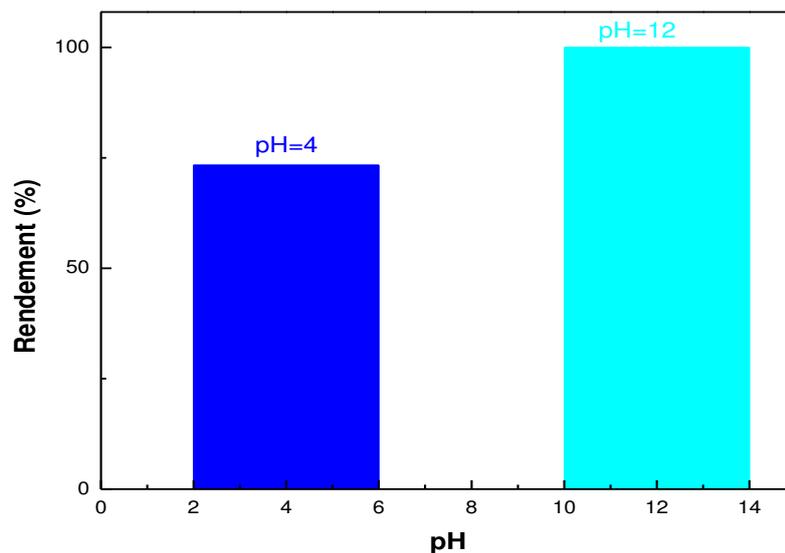


Figure III.23 : Influence du pH sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon préparé (T=25 °C).

La figure III.22 montre que la vitesse d'adsorption d'IC sur l'amidon préparé évolue rapidement pendant les premières minutes de contact puis se stabilise à l'approche de la saturation. La cinétique d'adsorption rapide, constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'au début de

l'adsorption le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important. Après un certain temps, le reste des sites vacants deviennent difficilement accessibles à cause de l'existence des forces de répulsion entre les molécules d'IC. On observe une stabilisation de la quantité absorbée au-delà de 180 min de temps de séjour. C'est le phénomène de saturation, l'équilibre est atteint.

L'analyse de la figure III.23 est illustré par des histogrammes, montre une augmentation importante de rendement d'adsorption d'IC sur l'amidon préparé, avec l'augmentation de pH et la valeur calculée du rendement passe de 73% à 99%.

#### d) Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption d'IC sur l'Amidon modifié (Amidon phénylé) :

##### d.1) Spectroscopie Infra-Rouge (FTIR) :

La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier a été utilisée pour observer la modification des biopolymère en le comparant avec celle de départ.

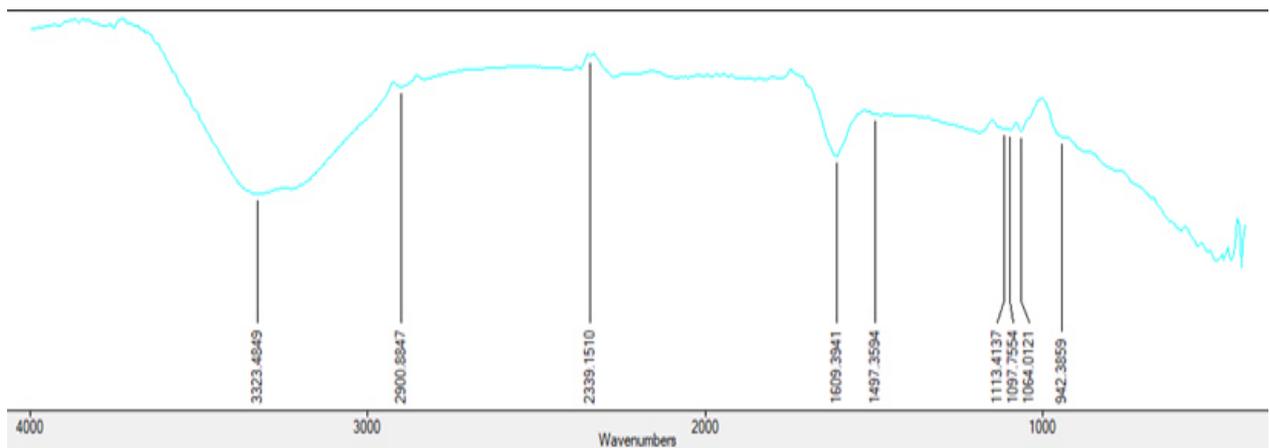


Figure III.24: Spectre infra rouge de l'amidon seul.

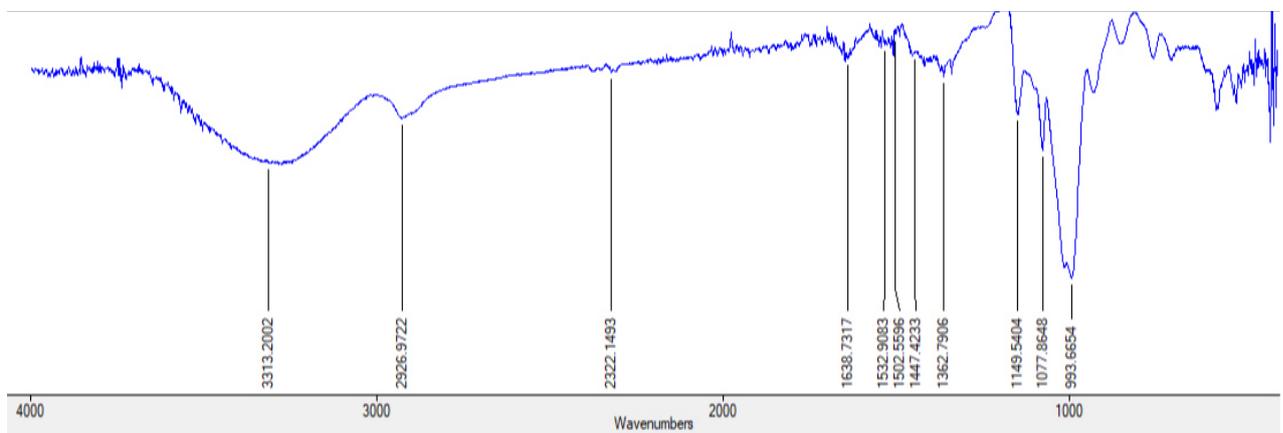


Figure III.25: Spectre infra rouge de l'amidon phénylé 5%.

Le spectre FTIR de l'amidon natif (Figure III.24) présente une bande localisée entre  $919$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations de la chaîne cyclique présente dans le glucose. Les pics entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  montrent la région des bandes typiques des saccharides. Ils sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C-C et C-O présentes dans l'amylose et l'amylopectine. Les nombres d'ondes  $1390$  et  $1637\text{ cm}^{-1}$  sont désignés respectivement pour la déformation dans le plan du groupe  $\text{CH}_2$  dans la chaîne polysaccharide et aux liaisons O-H correspondant à l'eau liée contenue dans la matrice. Une bande large aux environs de  $2930\text{ cm}^{-1}$  est associée aux vibrations d'élongation C-H et la large bande spectrale en  $3450\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons O-H.

L'analyse spectrale FTIR d'Amidon phénylé (Figure III.25) a observé la bande vibrationnelle pour OH dans la région  $3300$  à  $3320\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences d'étirement des ciseaux de C-O et  $\text{CH}_2$  sont apparues à  $1097\text{ cm}^{-1}$ ,  $1447\text{ cm}^{-1}$  pour l'Amidon phénylé respectivement. Les bandes observées à  $2926\text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations d'étirement asymétriques et symétriques  $\text{CH}_2$ . Dans la région  $932$  à  $993\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation hors du plan de  $=\text{C-H}$ . Les fréquences d'étirement pour C = C aromatique sont apparues à  $1532\text{ cm}^{-1}$  dans le cycle benzène du phénol, on remarque que la bande caractéristique existe que dans le spectre d'Amidon phénylé mais elle n'existe pas dans le spectre d'amidon seule, cela confirme qu'il y a une modification de l'amidon par le phénol [161]. Les bandes spectrales FTIR des groupes importants avec leur gamme respective de fréquences de tous les composés polymériques et sont données dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : regroupe les attributions de bandes représentées sur le spectre des figures 1 et 2.

Fréquences			
L'amidon	L'amidon phénylé	Attribution	Nature
$3323.4849\text{ cm}^{-1}$	$3313.2002\text{ cm}^{-1}$	O-H	Elongation
$2900.8847\text{ cm}^{-1}$	$2926.9722\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'étirement asymétriques et symétrique $\text{CH}_2$	Elongation
/	<b><math>1532.9083\text{ cm}^{-1}</math></b>	<b>C=C aromatique dans le cycle du phénol</b>	<b>Elongation</b>
$1497.3594\text{ cm}^{-1}$	$1447.4233\text{ cm}^{-1}$	$\text{CH}_2$ (C-H)	Déformation
$1113.4137\text{ cm}^{-1}$	$1149.5404\text{ cm}^{-1}$	La flexion C-H et $\text{CH}_2$	Déformation
$942.3859\text{ cm}^{-1}$	$993.6654\text{ cm}^{-1}$	$=\text{C-H}$	Déformation

On peut dire que l'analyse par FTIR a donné des informations importantes qui peuvent prouver une modification.

### d.2) Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption :

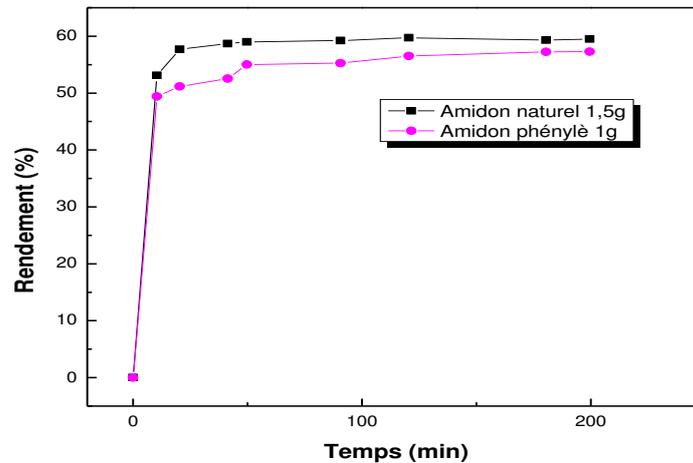


Figure III.26 : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon phénylé et l'Amidon de blé naturel (T=25 °C).

A partir de la figure III.26 on remarque une augmentation de rendement d'adsorption en fonction du temps de contact. Une adsorption rapide dans les premières minutes (30 minutes) puis un étalement avec une saturation analogue à 180 minutes. A partir de t=180 minutes la capacité d'adsorption reste constante. C'est le phénomène de saturation, l'équilibre est atteint.

On conclut que l'Amidon phénylé est légèrement efficace comme un adsorbant du colorant d'indigo carmine étant donné que 1 g d'amidon phénylé équivaut à 1.5 g d'amidon de blé naturel.

### d.3) Influence du pH sur la capacité d'adsorption :

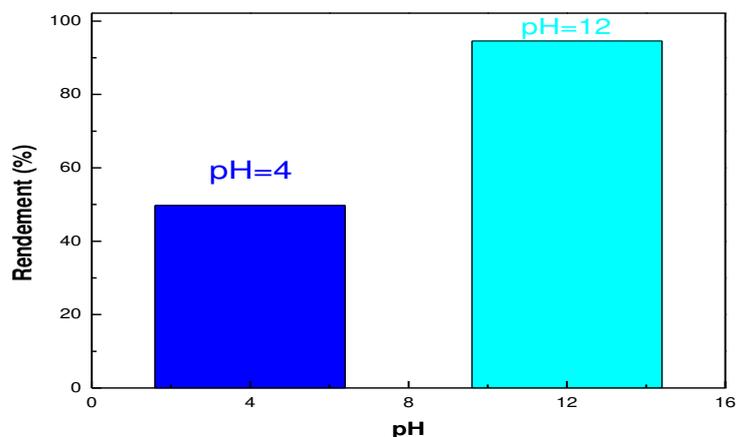


Figure III.27 : Influence du pH sur le rendement d'adsorption d'IC par l'Amidon phénylé (T=25 °C).

Les histogrammes représentés sur la figure III.27 illustrent des résultats du rendement à pH=4 le rendement est 50% tandis qu'à pH=12 le rendement atteint une valeur de 96%.

### III.2.1.2. Bleu de méthylène :

#### a) Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption de BM sur l'Amidon de blé :

##### a.1) Influence du temps de contact et de la masse d'amidon de blé sur la capacité d'adsorption :

L'étude de l'influence du temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant sur la capacité d'adsorption est une étape importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Trois cinétiques ont été réalisées pour les masses suivantes : 1.5 g, 3 g et 4 g.

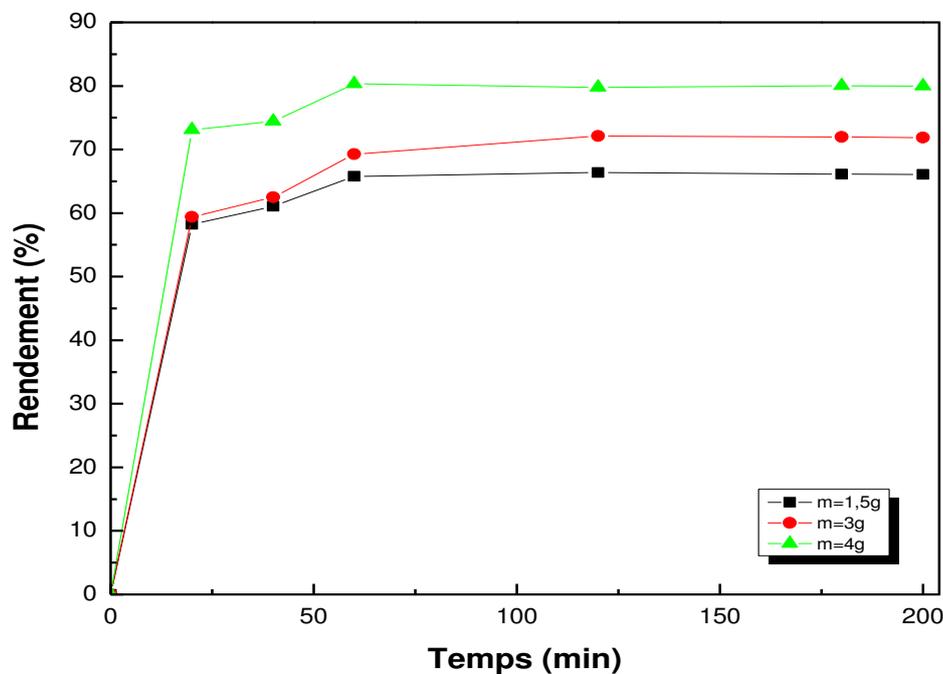


Figure III.28: Influence du temps de contact pour différentes masses sur le rendement d'adsorption de BM par l'Amidon de blé (T=25 °C).

Les résultats illustrés sur la figure III.28 montrent une augmentation de rendement d'adsorption en fonction du temps de contact et en fonction de l'augmentation de la masse d'adsorbant (Amidon). Les courbes présentent la même tendance : Une adsorption rapide (20 minutes) puis un étalement avec une saturation analogue de 60 à 80 %, aux mêmes intervalles de temps 180 minutes.

A partir de t=180 minutes la capacité d'adsorption reste constante, malgré l'augmentation de la masse d'adsorbant. C'est le phénomène de saturation, l'équilibre est atteint.

## a.2) Influence du pH et de la masse d'Amidon de blé sur la capacité d'adsorption :

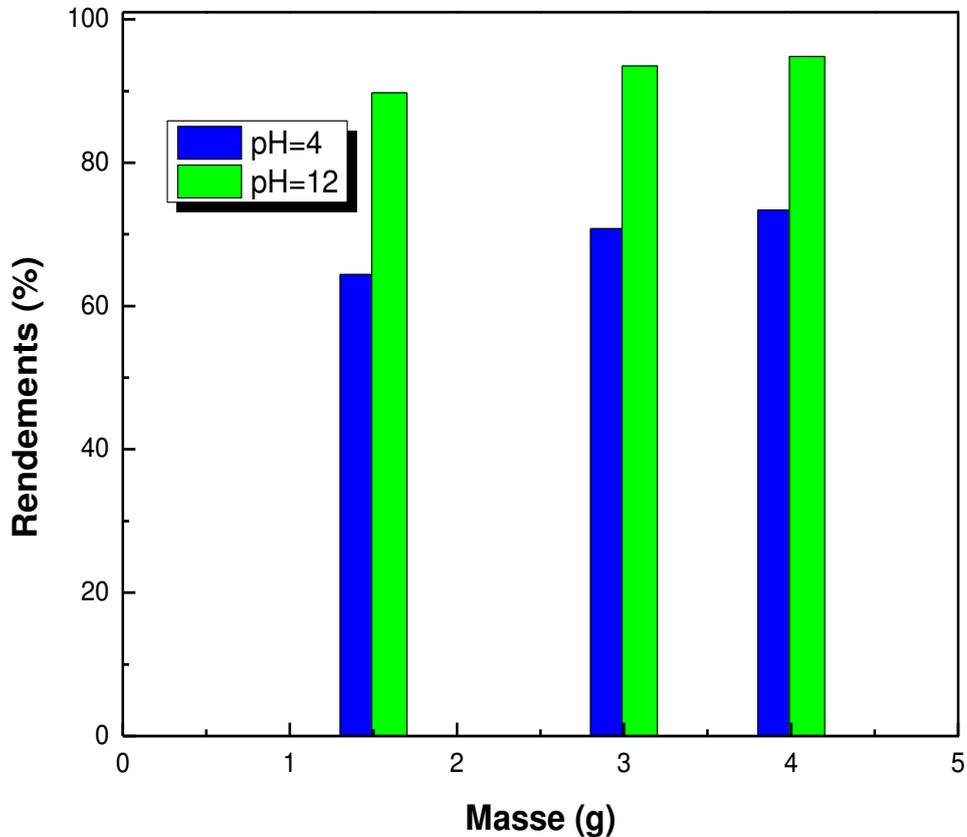


Figure III.29 : Influence du pH et de la masse sur la quantité de BM adsorbée par l'Amidon de blé  
(T=25 °C).

La figure III.29 montre qu'à un milieu acide pH=4, la capacité d'adsorption du colorant de BM sur l'Amidon augmente de manière significative avec l'augmentation de la masse d'adsorbant et atteint une valeur de 73% avec une masse de 4 g. A un milieu basique (pH=12), la capacité d'adsorption du colorant de BM sur l'Amidon augmente de manière importante avec l'augmentation de masse et atteint une valeur de 95%. Donc on observe une augmentation importante de rendement (de 73 à 95%) d'adsorption de BM avec l'augmentation de pH jusqu'à pH=12 dans tous les masses jusqu'à saturation.

## b) Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption de BM sur L'Amidon phénylé :

### b.1) Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption :

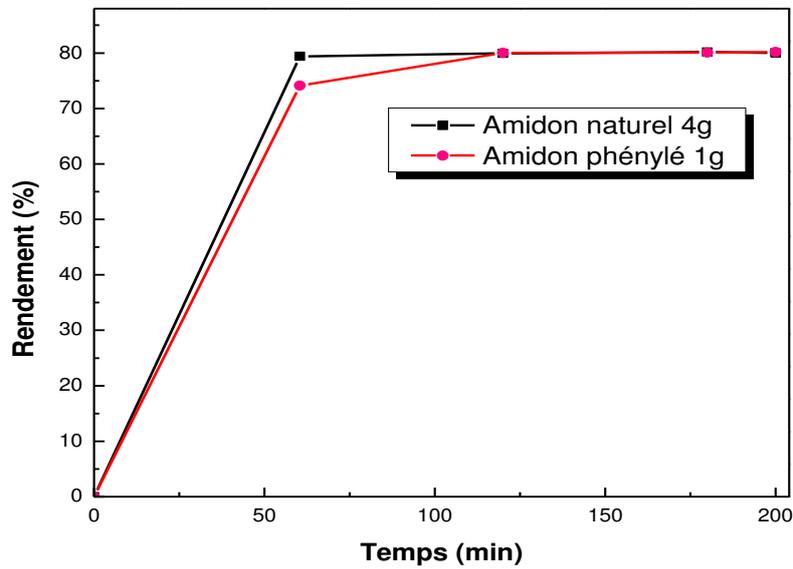


Figure III.30 : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption de BM par l'Amidon phénylé et l'Amidon de blé naturel (T=25 °C).

### b.2) Influence du pH sur la capacité d'adsorption :

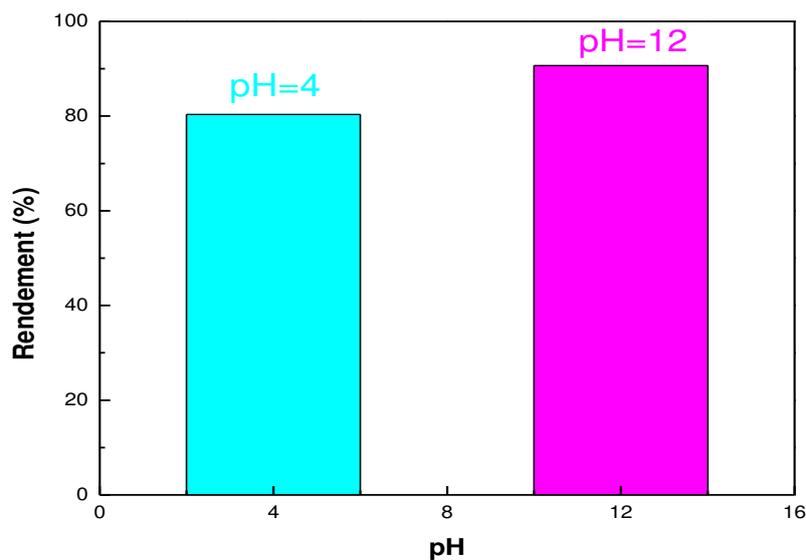


Figure III.31: Influence du pH sur le rendement d'adsorption de BM par l'Amidon phénylé (T=25 °C).

A partir de la figure III.30 on remarque une augmentation de rendement d'adsorption en fonction du temps de contact pour les deux courbes. Une adsorption rapide pendant les 50 minutes, puis un étalement avec une saturation analogue dans les 120 minutes ou la capacité d'adsorption reste constante. C'est le phénomène de saturation, l'équilibre est atteint.

On conclut que l'Amidon phénylè est très efficace comme un adsorbant du colorant de bleu de méthylène étant donné qu'un gramme d'amidon phénylè équivaut à quatre grammes d'amidon de blé naturel.

Les deux histogrammes qui sont représentés sur la figure III.31 développent les valeurs de rendement à pH=4, le rendement est de 80% tandis qu'à pH=12 le rendement atteint une valeur de 90%, donc on a une augmentation remarquable de rendement d'adsorption de BM avec l'augmentation de pH.

## *Conclusion*

### Conclusion

L'objectif principal de notre travail, consiste en l'utilisation des adsorbants : le charbon actif grain, l'amidon de blé et la réalisation de matériaux innovants à base d'amidon de blé traité en surface avec le phénol pour l'élimination d'indigo carmine et le bleu de méthylène par le procédé d'adsorption.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de certains paramètres opératoires sur l'adsorption tels que : le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH et la concentration initiale d'adsorbat.

Le rendement de décoloration augmente avec le temps de contact jusqu'à atteindre l'équilibre, environ à 15min pour le CAG et à 180min pour l'amidon non modifié, et avec l'augmentation de la masse initiale d'adsorbant utilisé, le rendement est meilleur pour les différents adsorbant car il atteint une valeur de 99% pour le CAG et 90% pour l'Amidon.

Le pH a une influence importante sur l'adsorption du colorant, étant donné qu'à pH=12 (milieu basique) l'adsorption est meilleure.

La concentration initiale a une influence sur la capacité d'adsorption du colorant. En effet, elle diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant.

Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption est bien décrite par le modèle de Freundlich.

Les performances brutes de l'amidon, sont inférieures à celles du charbon actif, cet écart est à pondérer. En effet outre les avantages écologiques que peut présenter un matériau biodégradable comme l'amidon, son coût de production, serait nettement inférieur à celui du charbon actif.

Les performances brutes de l'amidon de pomme de terre préparé, sont compétitives à celles de l'Amidon de blé vendu par la société Shipper Sigma Aldrich chemical, S5127.

Les analyses spectroscopiques (FTIR), nous ont montré que l'amidon est bien modifié par le phénol. En effet la comparaison établie entre le spectre d'amidon natif et l'amidon phénylé montre qu'il y a apparition d'une bande caractéristique du cycle aromatique du phénol.

Après examen des différents facteurs qui influencent cette adsorption il s'avère que l'amidon phénylé est efficace comme adsorbant du colorant, étant donné que pour l'élimination l'indigo carmine (20mg/l) l'effet de (1g) d'amidon phénylé équivaut à (1.5 g) d'amidon de blé naturel, par contre pour l'élimination de bleu de méthylène (20mg/l) l'effet de (1 g) d'amidon phénylé équivaut à (4 g) d'amidon de blé naturel.

L'amidon phénylé est plus favorable pour le bleu de méthylène que pour l'indigo carmine.

# *Références*

### References:

- [1] Zhang, L., Zhang, H., Tian, Y., Chen, Z., & Han, L. (2012). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. *Desalination and Water Treatment*, 47(1-3), 31-41.
- [2] Ahmed, M. J., & Dhedan, S. K. (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria*, 317, 9-14.
- [3] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- [4] Sancey, B. (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental (Doctoral dissertation, Besançon).
- [5] BERKANE, M. (2018). Synthèse de nouveaux matériaux par le procédé sol gel et leur application en ultrafiltration.
- [6] Benkaddour, B. (2018). Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie) (Doctoral dissertation, Université de Perpignan ; Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (Mostaganem, Algérie)).
- [7] Oubagha, N. (2011). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et adjuvants par des matériaux (Doctoral dissertation, Tizi-Ouzou).
- [8] Cherfaoui, N., & Djebri, R. (2017). Etude de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur un charbon actif préparé à partir des noyaux du Genévrier oxycédre (Doctoral dissertation, Université de Bouira).
- [9] Yahiatene, S., & Tahirim, T. (2010). Réflexion sur la caractérisation physico-chimique des effluents liquides rejetés dans la grande sebkha d'Oran. Université d'Oran-Licence bâtiment, Maroc.
- [10] Little, L. W., Chillingworth, M. A., & ADM Institute. (1974). Reports on selected dyes and their effect. American dye manufacturers institute, New york.
- [11] Kadous, A. (2011). Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide-Liquide & membrane liquide supportée.

## References

---

- [12] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [13] Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [14] Medani, A., & Zidane, A. étude de la stabilité des colorants alimentaires ajoutées à la crème fourrée au chocolat en chocolaterie bimo.
- [15] Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., & Valette, C. (1993). *Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques.*
- [16] Hayam, A. Z. I., & Boudaoud, N. (2021). Adsorption d'un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) (Doctoral dissertation, université Ahmed Draia-ADRAR).
- [17] J.Shour. (1990). *Colorants and auxiliaries. Organic chemistry and application properties.* Colorant BTTG Shirley. Society of dyers and colourists. Angleterre
- [18] Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [19] Djeralfia, R., & Fakir, A. A. (2015). Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée" fenton" (Doctoral dissertation, université de bouira ).
- [20] LARBI, F. (2008). Contribution à la décoloration des résiduaire textiles par des argiles naturelles (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella).
- [21] ABOUZAIID, A. (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, « Université Chouaib Doukkali, Maroc »
- [22] Lemlikchi, W. (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co précipitation (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [23] Saidi, F. Z. (2013). Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée (Doctoral dissertation).

- [24] Redha, M. D. (2011). Traitements des colorants azoïques et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancés CPOA (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat l'université des sciences et technologies de Lille, Lille).
- [25] Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019) ; Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc)).
- [26] Hached, L., & Demri, B. (2018). Modélisation de l'élimination du « Bleu de palanil » par le procédé physico-chimique coagulation-floculation (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [27] Bessaha, H. (2017). Synthèses, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrotalcite a la dépollution des eaux (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem).
- [28] Maibeche, T., Bezzi, A. N., & Hammar, A. (2020). Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants Etude bibliographique (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane MIRA de Bejaia).
- [29] Maurya, N. S., Mittal, A. K., & Cornel, P. (2007). Evaluation of adsorption potential of adsorbents: A case of uptake of cationic dyes. *Journal of Environmental Biology*, 29(1), 31.
- [30] Vanessa, P., Andrin, A., Le Behec, M., Lacombe, S., Frayret, J., & Pigot, T. (2017). Couplage photo-catalyse-oxydation par le ferrate (VI) pour le traitement du colorant rhodamine 6G. *Revue des Sciences de l'Eau*, 30(1) : 35–39.
- [31] Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114(2), 38-41.
- [32] Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- [33] Manahan, S.E. (1994). *Environmental chemistry*, 6e Ed, U.S.A.: Lewis's publisher.
- [34] Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15(4), 479-491.

## References

---

- [35] Djebbar, K., & Ala, A. (2017). Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux.
- [36] Steingruber, E. (2000). Indigo and Indigo Colorants. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [37] EFSA, A. (2012). Panel (EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food). Guidance for submission for food additive evaluations. *EFSA Journal*, 10(7), 2760.
- [38] Saidi, F. Z. (2013). Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée (Doctoral dissertation).
- [39] Rager, T., Geoffroy, A., Hilfiker, R., & Storey, J. M. (2012). The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(22), 8074-8082.
- [40] Huang, F., Chen, L., Wang, H., & Yan, Z. (2010). Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 250-256.
- [41] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.
- [42] Uddin, M. T., Islam, M. A., Mahmud, S., & Rukanuzzaman, M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 53-60.
- [43] Sukumaran, V. S., & Ramalingam, A. (2011). Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science*, 1(2), 69.
- [44] Bolotin, P. A., Baranovsky, S. F., & Evstigneev, M. P. (2006). Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(3), 693-697.
- [45] Danel, V., & Barriot, P. (Eds.). (1999). *Intoxications aiguës en réanimation*. Arnette.
- [46] Mariam, K. O. N. E., & Kermiche, M. Cinétique d'élimination du bleu de méthylène (BM) par échange ionique.
- [47] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.

- [48] Low, L. W., Teng, T. T., Rafatullah, M., Morad, N., & Azahari, B. (2013). Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48(11), 1688-1698.
- [49] Rahman, M. S. U., & Han, J. I. (2012). biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass *Int. J. Environ. Sci. Technol.*
- [50] Dridi, O., Barillier, d., Chekir-Ghedira, D.L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(3), 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- [51] Zertal, A., & Gouarir, B. (2017). Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux.
- [52] Naidja, L., & Malouki, A. M. (2017). Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption.
- [53] Mallevalle, J., Odendaal, P. E., & Wiesner, M. R. (Eds.). (1996). *Water treatment membrane processes*. American Water Works Association.
- [54] Calabro, V., Pantano, G., Kang, M., Molinari, R., & Drioli, E. (1990). Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. *Energy and exergy analysis*. *Desalination*, 78(2), 257-277.
- [55] Van der Bruggen, B., Lejon, L., & Vandecasteele, C. (2003). Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental science & technology*, 37(17), 3733-3738.
- [56] Djenouhat, M. (2007). *Préparation assistée par ultrasons des émulsions eau dans l'huile (E/H)* (Doctoral dissertation, Annaba).
- [57] Shirsath, S. R., Patil, A. P., Patil, R., Naik, J. B., Gogate, P. R., & Sonawane, S. H. (2013). Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: a comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(3), 914-923.
- [58] Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., & Vlaev, L. T. (2013). Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 112-122.

- [59] Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soyak, M. U. S. T. A. F. A., & Purkait, M. K. (2011). A novel acorn-based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 281, 226-233.
- [60] Meza, S. (2022). Elaboration d'un composite amidon-argile en vue de son application dans le traitement des effluents liquides (Doctoral dissertation).
- [61] Sani, R.K., & Banerjee, U.C. (1999). *Enzyme and microbial Tech.* pp. 433-437.
- [62] Hitz, H.R., & al. (1978). *Dyers and colorists*. 2e édition. pp. 71-76.
- [63] Cunningham, J., Al-Sayyed, G., & Srijaranai, S. (2018). Adsorption of model pollutants onto TiO<sub>2</sub> particles in relation to photoremediation of contaminated water. In *Aquatic and surface photochemistry* (pp. 317-348). CRC Press.
- [64] Meng, Y., Huang, X., Wu, Y., Wang, X., & Qian, Y. (2002). Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities. *Environmental Pollution*, 117(2), 307-313.
- [65] NKUNA, M. N. K. Valorisation des déchets agricoles issus des épiluchures de *musa acuminata* en bioadsorbant pour l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse.
- [66] Tabet, S., & Benderradji, M. E. (2008). Le changement climatique en Algérie orientale et ses conséquences sur la végétation forestière
- [67] Naidja, L. (2010). Elimination Du Colorant Orange II En Solution Aqueuse, Par Voie Photochimique Et Par Adsorption, Mémoire de Magistère. Université de Mountouri, Contantine, Algeria.
- [68] Hayam, A. Z. I., & Boudaoud, N. (2021). Adsorption d'un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) (Doctoral dissertation, universite Ahmed Draia-ADRAR).
- [69] Madrakian, T., Afkhami, A., Mahmood-Kashani, H., & Ahmadi, M. (2013). Adsorption of some cationic and anionic dyes on magnetite nanoparticles-modified activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics study. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 10, 481-489.
- [70] Sancey, B. (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental (Doctoral dissertation, Besançon).

## References

---

- [71] Larakeb, M. (2015). Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [72] Manel, L. (2015). Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation (Doctoral dissertation).
- [73] Hamdoud, A., & Salhi, A. Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant (Doctoral dissertation, Université Kasdi-Merbah Ouargla).
- [74] Mohanty, K., Das, D., & Biswas, M. N. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by  $ZnCl_2$  activation. *Chemical Engineering Journal*, 115(1-2), 121-131.
- [75] Ouslimani née Terfaia, N. (2012). Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).
- [76] Mohamed Salih, M. A. M. (2014). Photodegradation of Rhodamine 6G molecules Using  $TiO_2$  photocatalyst (Doctoral dissertation, Sudan University of Science & Technology).
- [77] Maibeche, T., Bezzi, A. N., & Hammar, A. (2020). Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants Etude bibliographique (Doctoral dissertation, Université Abderahmane Mira de Bejaia).
- [78] Med, M. (2014). Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) جامعة محمد خيضر كلية العلوم و التكنولوجيا قسم الكيمياء الصناعية (Master's thesis).
- [79] Chaheb, N. (2016). L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt (Doctoral dissertation).
- [80] Hayam, A. Z. I., & Boudaoud, N. (2021). Adsorption d'un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) (Doctoral dissertation, universite Ahmed Draia-Adrar).
- [81] Semmar, S., Bourouina, M., & Khoualene, L. (2016). Etude Cinétique et Thermodynamique de l'adsorption du Noir Eriochrome T sur le Charbon (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira-Bejaia).
- [82] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption-from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.

- [83] Feitknecht, W. (1938). Über die  $\alpha$ -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle. *Helvetica Chimica Acta*, 21(1), 766-784.
- [84] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 786, 3973-3993.
- [85] Lépinay, M. J. (2014). Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [86] Barka, N. (2004). Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropollutants sur les phosphates naturels et le charbon actif. Memory of the end of study Presented to the Faculty of Science of Agadir for obtaining the diploma of Detailed Higher education, Agadir.
- [87] Hiri, F., Mabrouk, A., & Djedid, K. (2016). Elimination du bleu de trypan par les hydroxydes doubles lamellaires et leurs produits calcinés (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draïa-Adrar).
- [88] Brasquet, C., & Le Cloirec, P. (1997). Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments. *Carbon*, 35(9), 1307-1313.
- [89] Khouda, R. Utilisation des Epluchures de pomme de terre comme adsorbant pour l'élimination de rouge Congo en phase aqueuse (Doctoral dissertation, Kasdi Merbah University-Ouargla).
- [90] عبد الحق, الأشراف, شعيب, حومدي, عبد النور, & اللبي [ 90 ] (2022). Réduction des teneurs de fluor des eaux souterraines par des filtres de charbon actif.
- [91] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [92] ARRIS S. (2008). Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques ou inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, thèse doctorat en sciences en génie des procédés. Université de constantine. Algérie.p13-123
- [93] Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.

- [94] Des, U., Et, S., & Technologie, D. E. L. A. (2011). Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants. Tech. Rep.
- [95] Salame, I. I., & Bandosz, T. J. (2003). Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of colloid and interface science*, 264(2), 307-312.
- [96] Chitour, C. (2013). Physico-chimie des surfaces «l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2.
- [97] Bagane, M., & Guiza, S. (2000, December). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. In *Annales de Chimie Science des Matériaux* (Vol. 25, No. 8, pp. 615-625). No longer published by Elsevier.
- [98] Blázquez, G., Martín-Lara, M. A., Tenorio, G., & Calero, M. (2011). Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 170-177.
- [99] Boulkra, H. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants.
- [100] Masschelein, W. J. (1996). *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, traduit de l'anglais par Chevolet. H, Edition Cebedoc SPRL Liège.
- [101] De Flora S. Wetterhahn K.E. (1989). Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Review life chemi reports*, 7, p : 169-244.
- [102] Trifi, I. M. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
- [103] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.
- [104] Chekirou, W., & Kerbache, T. (2017). Etude et Analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption.
- [105] Atrous, T. Rheological and microstructural properties of Irradiated starch.
- [106] Ezzouaoui, A., Bouzir, M. H., & Tassist, A. (2020). Etude de l'effet inhibiteur naturel d'une formule à base de miel et d'extrait de plante à usage pharmaceutique.

## References

---

- [107] Menzel, C. (2014). Starch structures and their usefulness in the production of packaging materials. Department of Food Science, Swedish University of Agricultural Sciences.
- [108] Kara Slimane, A. (2010). Préparation des copolymères hydrosolubles à base d'amidon, Modification et contrôle des propriétés.
- [109] Atkin, N. J., Cheng, S. L., Abeysekera, R. M., & Robards, A. W. (1999). Localisation of amylose and amylopectin in starch granules using enzyme-gold labelling. *Starch-Stärke*, 51(5), 163-172.
- [110] Bahrani, S. A. (2012). Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse (Doctoral dissertation, Université de La Rochelle).
- [111] Eliasson, A. C. (1983). Differential scanning calorimetry studies on wheat starch—gluten mixtures: I. Effect of gluten on the gelatinization of wheat starch. *Journal of Cereal Science*, 1(3), 199-205.
- [112] Tara, A. (2005). Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive (Doctoral dissertation, Reims).
- [113] Williams, J. M. (1968). The chemical evidence for the structure of starch. *Starch and Its Derivatives*, ed, 4, 91-138.
- [114] Pigman, W. W., Wolfrom, M. L., & Peat, S. (1948). *Advances in carbohydrate chemistry*. Academic Pres.
- [115] Adjouman, Y. D. (2014). Propriétés filmogènes des gels d'amidon natif d'igname. Mémoire master. Université Nangui abrogoua)
- [116] Jenkins, P. J., & Donald, A. M. (1995). The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules*, 17(6), 315-321.
- [117] Buleon, A. (2001). Caractéristiques structurales des amidons. *Formation Adria des*, 21.
- [118] Pérez, S., Kouwijzer, M., Mazeau, K., & Engelsen, S. B. (1996). Modeling polysaccharides: Present status and challenges. *Journal of Molecular Graphics*, 14(6), 307-321.
- [119] Schoch, T. J. (1942). Fractionation of starch by selective precipitation with butanol. *Journal of the American Chemical Society*, 64(12), 2957-2961.

## References

---

- [120] Buleon, A., Colonna, P., & Leloup, V. (1990). Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industries alimentaires et agricoles*, 107(6), 515-532.
- [121] Monnet, A. F. (2018). Optimisation de la transformation de matières premières issues de cultures associées légumineuse-blé tendre par une bonne connaissance de la physico-chimie des ingrédients et du procédé de fabrication (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay (ComUE)).
- [122] Monnet, D. (2008). Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amyliques par sélection et/ou modifications structurales dirigées. Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [123] Dahmani, K., & Bah, F. Z. (2018). Synthèse et caractérisation d'un matériau composite : argile-amidon (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).
- [124] Henri, D., CuP, J. L., & Malwiak, M. I. (1992). Amidon Alimentation et nutrition humaine. Paris : ESF éditeur, 127.
- [125] Lafargue, D. (2007). Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques (Doctoral dissertation, Université de Nantes).
- [126] Monnet, D. (2008). Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amyliques par sélection et/ou modifications structurales dirigées. Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [127] Bedreddine, M. Hydroxyéthylamidon, synthèse, propriétés et applications (Doctoral dissertation).
- [128] Mbougoung, P. D. (2009). Influence des amidons natifs ou acétylés de manioc et de pomme de terre sur les propriétés physico-chimiques et texturales du pâté de Boeuf (*Bos indicus*) (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [129] Multon, J. L., Linden, G., Bourgeois, C. M., & Leveau, J. Y. (1991). Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires.
- [130] Bendaoud, A. (2014). Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose (Doctoral dissertation, Université Jean Monnet-Saint-Etienne).
- [131] Wurzburg, O. B. (1986). Converted starches. *Modified starches: Properties and uses*, 18-41.
- [132] Colonna, P. (2001). Amidons modifiés physiquement. Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes (France)

- [133] Bahrani, S. A. (2012). Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse (Doctoral dissertation, Université de La Rochelle).
- [134] Gougam, N. (2016). Les différents adsorbants utilisés dans la décoloration des effluents liquides (Doctoral dissertation).
- [135] Bocherens, H., Drucker, D., Billiou, D., & Moussa, I. (2005). Une nouvelle approche pour évaluer l'état de conservation de l'os et du collagène pour les mesures isotopiques (datation au radiocarbone, isotopes stables du carbone et de l'azote). *L'Anthropologie*, 109(3), 557-567.
- [136] Imane, S. Influence de la température d'activation sur le rendement d'adsorption de charbon actif sur le bleu Méthylène.
- [137] Ainouche, M. C. R., & Hamma, F. (2012). La question des énergies renouvelables dans la perspective de l'après pétrole (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira Bejaia /Aboudaou).
- [138] Álvarez Centeno, T., & Stoeckli, F. (2006). Method of producing activated carbons from apple pulp for use as electrodes in electric double-layer capacitors (EDLC).
- [139] Mouhamed, L. (2008). Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasse locale. Mémoire pour l'obtention du diplôme d'ingénieur de l'équipement rural. Institut International d'ingénierie de l'eau et de l'environnement.
- [140] Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1282-1293.
- [141] Edeline, F. (1996). L'épuration physico-chimique des eaux : théorie & technologie, 3e éd. Tec & C.
- [142] Moll, N., & Moll, M. (1990). Additifs alimentaires et auxiliaires technologiques : chimie et santé. Masson.
- [143] Rodriguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1992). Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 30(7), 1111-1118.
- [144] Jinyan Lu. (2005). A comparative study on activated carbon.

- [145] Kouadio, D. L., Diarra, M., Tra, B. T. D., Akesse, D. P. V., Soro, B. D., Aboua, K. N., ... & Traore, K. S. (2019). Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur du charbon actif issu de la coque d'arachide. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 26(4), 1280-1292.
- [146] Tadjia, D. J. I. D. E. L. (2011). Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi).
- [147] Khirani, S. (2007). Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation (Doctoral dissertation, Toulouse, INSA).
- [148] Yahiaoui, N. (2012). Mémoire de magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. (80).
- [149] Hemarnia, S., Loucif, A., & Soltani, M. (2016). Evaluation du pouvoir d'adsorption d'une chabon actif commercial.
- [150] Hemarnia, S., Loucif, A., & Soltani, M. (2016). Evaluation du pouvoir d'adsorption d'une charbon actif commercial.
- [151] Sulbarán-Rangel, B., Palacios-Hinestroza, H., & Zurita-Martínez, F. Capítulo 5/Chapter 5 Aplicación de materiales a base de nanocelulosa para el tratamiento y remediación de agua contaminadas Application of nanocellulose-based materials for the treatment and remediation of contaminated water. *Sustainability and development : I. SOCIOECOLOGICAL ASPECTS*, 125.
- [152] Gueye, M. (2009). Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Master, institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement.
- [153] El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2008). Influence of preparation conditions on the characteristics of activated carbons produced in laboratory and pilot scale systems. *Chemical Engineering Journal*, 142(1), 1-13.
- [154] Stavropoulos, G. G., & Zabaniotou, A. A. (2005). Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and mesoporous materials*, 82(1-2), 79-85.
- [155] Nishat, N., Malik, A., & Kumar, A. Polymerization reaction of Starch-Phenol for the Preparation of linseed oil epoxy PS-PMMA copolymer blend and transition metal based coordination polymer.

## References

---

[156] Kherif, O. E. F., & Bataklof, M. (2022). Caractérisation d'un résidu à base de phénol par adsorption (Doctoral dissertation, university of M'sila).

[157] Phan, N. H., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., & Nguyen, T. H. (2006). Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 44(12), 2569-2577.

[158] Haddoum, Z., Maouche, O., & Belaid, T. (2015). Adsorption de phénol sur les mésoporeux LaNiO<sub>3</sub>/SBA-15 (Doctoral dissertation).

[159] Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., & Vlaev, L. T. (2013). Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 112-122.

[160] Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of hazardous materials*, 161(1), 387-395.

[161] Nishat, N., Malik, A., & Kumar, A. (2014). polymerization reaction of starch-phenol for the preparation of linseed oil epoxy PS-PMMA copolymer blend and transition metal-based coordination polymer.

# *Résumé*

### Résumé :

Dans le but de préserver l'environnement, de nouveaux matériaux biopolymères à base d'amidon ont été employés en vue de tester leur efficacité dans la réduction du taux de colorant. On a étudié l'évaluation de procédé d'adsorption sur le charbon actif grain, l'amidon, et les nouveaux matériaux biopolymères a l'élimination d'indigo carmine et de bleu de méthylène, les différents facteurs affectant le processus de l'adsorption ont été testés, tels que le temps de contact, la concentration initiale d'adsorbat, la masse d'adsorbant ainsi que le pH de la solution. L'étude spectroscopique FTIR a indiqué la réussite du traitement en surface de l'amidon avec le phénol (Amidon phénylé), par l'établissement de nouveaux pics. Il a été prouvé que l'amidon possède des qualités appréciables, comparable au charbon actif.

Mots clés : indigo carmine, bleu de méthylène, charbon actif grain, amidon, phénol, amidon phénylé, biopolymères, adsorption.

### Summary:

With the aim of preserving the environment, new starch-based biopolymer materials were used to investigate their effectiveness in reducing dye levels. The evaluation of the adsorption process using granular activated carbon, starch and the new biopolymer materials was studied for the elimination of the dyes indigo carmine and methylene blue. The various factors affecting the adsorption process were investigated, such as contact time, initial adsorbate concentration, adsorbent mass and solution pH. The FTIR spectroscopic study indicated the success of the surface treatment of starch with phenol (phenylated starch), by the formation of new peaks. It was shown that starch has considerable qualities, which are similar to those of activated carbon.

Keywords: indigo carmine, methylene blue, granulated activated carbon, starch, phenol, phenyl starch, biopolymers, adsorption.

### الخلاصة :

من أجل الحفاظ على البيئة ، تم استخدام مواد البوليمر الحيوي الجديدة القائمة على النشا لاختبار فعاليتها في تقليل محتوى الصبغة. درسنا تقييم عملية الامتزاز على حبوب الكربون المنشط ، النشا ، ومواد البوليمر الحيوي الجديدة على التخلص من القرمزي النيلي والأزرق الميثيلين ، وتم اختبار العوامل المختلفة التي تؤثر على عملية الامتزاز ، مثل وقت التلامس ، تركيز ، كتلة الممتزات و الرقم الهيدروجيني للمحلول. أشارت الدراسة الطيفية للأشعة تحت الحمراء إلى المعالجة السطحية الناجحة للنشا بالفينول (نشا فينيل) خلال إنشاء قمم جديدة. ثبت أن النشا يمتلك صفات قيمة يمكن مقارنتها بالكربون المنشط.

الكلمات المفتاحية: قرمزي نيلي ، أزرق ميثيلين ، حبوب الكربون المنشط ، نشا ، الفينول ، نشا فينيل ، البوليمرات الحيوية ، الامتزاز.