

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث 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

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER

En : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par : - Hadroug Amel

Sujet

Adsorption de rouge de Congo par Bentonite de Maghnia

soutenu publiquement, le 03/07/2023 , devant le jury composé de :

Hellati Abdelhak	Pr	Univ-BBA	Président
Dilmi Abdelkader	MCB	Univ-BBA	Examineur
Bahah Salah	MCB	Univ-BBA	Encadrant

Année Universitaire 2022/2023.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma mère

A mon père

A mes sœurs et mes frères

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Tout d'abord je remercie mon Dieu (Allah) pour le courage et la volonté qu'il m'a donnée pour achever mon travail.

Je remercie mon encadreur Dr. Bahah salah et de me diriger toute au long de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer mes profonds remerciements aux Membres de jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Mes remerciements sont adressés à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail

Résumé

L'adsorption du rouge de Congo (RC) sur bentonite de Maghnia a été étudiée. La bentonite a été caractérisée par infrarouge à transformée de Fourier et la technique de granulométrie laser. Le spectre IRTF confirme la présence de tous les groupes fonctionnels qui caractérisent la bentonite de Maghnia et la granulométrie laser montre que cette argile a une taille moyenne de l'ordre de 42.90 μm . Les paramètres influençant la réaction ont été déterminés, tels que le pH, le dosage des adsorbants, la température et le temps de contact. L'étude cinétique a révélé que la réaction de surface s'adapte au modèle de pseudo-second ordre. L'étude des modèles d'isothermes montre que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour représenter les données d'isotherme d'adsorption. Le pH optimal est celui du pH2 qui correspond une quantité d'adsorption du rouge de Congo égale à 476.19 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ selon le modèle de Langmuir.

Mots clés : Bentonite, Rouge de Congo, Adsorption, Langmuir, Freundlich

ملخص تمت دراسة امتزاز الكونجوجو الأحمر (RC) على بنتونايت مغنية. يتميز البنتونوايت بسحوبيل نوريه بالأشعة تحت الحمراء وبتقنية حجم جزيئات الليزر. يؤكد طيف FTIR وجود مجموعوعات الوظيفة التي تتميز بها البنتونوايت ويظهر قياس

الجزيئات بالليزر أن هذا الطين يبلغ متوسط حجمه حوالي 42.90 ميكرومتر. تم تحديد المعلمات التي تؤثر على التفاعل، مثل الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة ووقت التماس. كشفت الدراسة الحركية أن تفاعل السطح يتناسب مع نموذج الدرجة الثانية الزائف. تظهر دراسة نماذج مساوية الحرارة أن نموذج Freundlich هو الأنسب لتمثيل بيانات مساوي الامتزاز. الرقم الهيدروجيني الأمثل هو الرقم الهيدروجيني 2 الذي يتوافق مع كمية من امتزاز أحمر الكونجوجو مساوي حجم جم⁻¹ و 476.19Langmuir لنموذج

الكلمات المفتاحية: بنتونوايت، أحمر الكونجوجو، امتزاز، الانجوجو، نرونديش

Abstract

The adsorption of Congo red (RC) on Maghnia bentonite was studied. The bentonite was characterized by infrared Fourier transform and laser particle sizing technique. The FTIR spectrum confirms the presence of all the functional groups that characterize Maghnia bentonite and the laser granulometry shows that this clay has an average size of around 42.90 μm . The parameters influencing the reaction were determined, such as pH, dosage of adsorbents, temperature and contact time. The kinetic study revealed that the surface reaction fits the pseudo-second-order model. The study of the isotherm models shows that the Freundlich model is the most adequate to represent the adsorption isotherm data. The optimum pH is that of pH2 which corresponds to a quantity of adsorption of Congo red equal to 476.19 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ according to the Langmuir model.

Keywords: Bentonite, Congo Red, Adsorption, Langmuir, Freundlich

LISTE DES ABREVIATIONS :

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption (l/min).

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

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

k_2 : Constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mg min).

K_d : Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2}).

C_d : Ordonné à l'origine (mg/g).

IRTF : Infra-Rouge à transformer de Fourier

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de solution (l).

m : Masse de l'adsorbat (g).

C_0 : Concentration initiale en adsorbat en phase liquide (mg/l).

C_e : Concentration à l'équilibre en adsorbat en phase liquide (mg/l).

C_e : Concentration d'équilibre (en mg.L⁻¹).

q_e : Quantité adsorbée l'équilibre (mg .g⁻¹).

K_l : Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir.

Q_{max} : Quantité maximale adsorbée (mg.g⁻¹).

DO : Densité optique.

I et I_0 : Intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.

L : Epaisseur de la cellule de référence (cm).

C : Concentration de l'élément recherché (mg /l ou mole/l).

ζ : Coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mol cm).

q : Quantité de RC adsorbée en (mg /g).

C_t : concentration de RC à l'instant t en (mg).

V : Volume de solution aqueuse en l.

m : Masse d'adsorbant en g.

RC : Rouge de Congo.

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption.

Figure (III-1) : Structure chimique de rouge de congo.

Figure (III-2) : Spectre IR de la bentonite brute de Maghnia.

Figure (III-3) : Effet de la masse de bentonite sur le pourcentage d'élimination de RC.

Figure (III-4) : Effet de la masse de bentonite sur la quantité de RC.

Figure (III-5) : Effet de temps de contact à différentes températures.

Figure (III-6) : Effet de température sur l'adsorption de rouge de congo sur bentonite.

Figure (III-7) : Effet de pH sur l'adsorption de rouge de congo sur bentonite.

Figure (III-8) : Effet de la concentration initiale de rouge de congo sur bentonite.

Figure (III-9) : Isotherme d'adsorption de RC par bentonite.

Figure (III-10) : Isotherme d'adsorption de RC par bentonite

Figure (III-11) : Modèle de Langmuir pour RC sur bentonite

Figure (III-12) : Modèle de Freundlich pour RC sur bentonite.

Figure (III-13) : Modèle de Temkin pour RC sur bentonite.

Figure (III-14) : Modèle de pseudo premier ordre.

Figure (III-15) : Modèle de pseudo second ordre.

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau (I. 1) : Caractéristiques des deux types d'adsorption.

Tableau (II.1) : Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo.

Tableau (III-1) : Analyses chimiques de la bentonite de Maghnia.

Tableau (III-2) : Fréquences des vibrations IR.

Tableau (III-3) : paramètres des modèles des isothermes d'adsorptions

Tableau (III-4) : Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorptions.

Sommaire :

Introduction générale	01
-----------------------------	----

CHAPITRE I : ADSORPTION

I.1-	
Définition	02
I.2-type d'adsorption	02
I.3-Application de l'adsorption	03
I.4-Cinétique d'adsorption	03
I.5-Mécanisme d'adsorption	04
I.6-Facteurs influencent sur l'équilibre d'adsorption	04
I.6.1 Surface spécifique	04
I.6.2-Porosité	05
I.6.3-Polarité	05
I.6.4-Température	05
I.7-Modèles théorique de la cinétique d'adsorption	05
I.7.1-Le pseudo de premier ordre	06
I.7.2-Modèle de Blanchard... ..	06
I.7.3-Isotherme d'adsorption	07
I.8-Classification des isothermes d'adsorption	07
I.8.1-Courbe de classe L	08
I.8.2-Courbe de classe H... ..	08
I.8.3-Courbe de classe C	09
I.8.4-Courbe de classe S	09
I.9-Modèle d'isotherme d'adsorption	09
I.9.1-Isotherme d'adsorption de Langmuir	09
I.9.2-Isotherme d'adsorption de freundlich	10

CHAPITRE II : LES COLORANTS

Définition des colorants	11
II-Famille des colorants	11
II.1-Les colorants naturels	11
II.2-Les colorants synthétique	11
II.1.1.Classification des colorants	12

II-2.1.Classification chimique.....	12
1)-Les colorant azoïque	12
2)-Les colorant anthraquinoniques.....	13
3)-Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane.....	13
4)-Colorant indigoides.....	13
5)-Colorant nitres et nitroses	14
6)-Colorants xanthene.....	14
7)-Les phtalocyanines.....	14
II.1.2-Classification tinctorial	14
II.1.2.1-Colorant solubles dans l'eau.....	14
1)-Colorants acides.....	14
2)-Colorant basique	16
3)-Colorant à mordant	16
4)-Colorant réactifs.....	16
5)-Colorant de cuve	16
6)-Colorants directs	16
II.1.2.2-Colorant insolubles dans l' eau.....	16
II.3-Domains d'utilisations des colorants	17
II.4-Toxicité des colorants	17
II.5.1-Définition de rouge de congo	17
II.6-Méthode de traitement des eaux	18
II.6.1-Méthode physique.....	18
II.6.2-Méthode chimique	18
II.6.3-Méthode biologique	19
II.6.3.1-Traitement aérobie.....	19
II.6.3.2-Traitement anaérobie	19
II.7-Impacte des colorant sur l'environnement.....	19
PARTIE EXPERIMENTALE	
III.1-Introduction.....	21
III.2-Absorbat et absorbant.....	21
III.3- produit utilisés.....	22
III.4- Matériels et appareillages	22
III.4.a.Matériels.....	26

III.4.b.appareillages	26
III.4.B.1-méthodologie	27
III.5-capacité d'adsorption.....	28
III.6.taux d'élimination de RC.....	28
III.7-Mode opératoire.....	28

RESULTATS ET DISCUTION

III.8.1-caractérisation de la bentonite brute.....	30
III.9-Effet de concentration initiale	30
III.10-Effet de la masse d'adsorbant	31
III.11-Effet de temps de contact.....	31
III.12-Effet de température sur l'adsorption de RC	32
III.13-Effet de pH sur L'adsorption de RC.....	33
III.14-Effet de concentration initial.....	34
III.15-Modèle Isothermes d'adsorption de rouge congo	35
III.16-Modèl cinétique.....	37
III.17-Conclusion	38
Références bibliographiques.....	38

Introduction

Les rejets de certaines industries, entre autres, l'industrie textile, les tanneries ou encore l'industrie de pulpe et papier sont parfois très chargées de colorants. La plupart de ces colorants sont peu biodégradables et résistent aux certains traitements tels que les traitements biologiques [1]. Comme mentionné par plusieurs auteurs, certains colorants sont cancérigènes, mutagènes et tératogènes et sont susceptibles d'entraîner plusieurs affections comme les nausées, les hémorroïdes, les ulcères de la peau et de la muqueuse, des sévères irritations du système respiratoire [2]. Le rouge Congo est à la fois un colorant organique et un indicateur de pH. Il est aussi utilisé comme colorant histologique pour le diagnostic de certitude de l'amyloïdose hépatique. Il est utilisé couramment en microscopie mycologique [3]. La coloration au rouge congo selon Highman permet de mettre en évidence les amyloïdes. La visualisation des amyloïdes est importante dans certaines pathologie neurodégénérative comme la maladie d'Alzheimer, la maladie de Creutzfeld-Jakob ou encore l'encéphalopathie bovine spongiforme [4].

La décoloration des rejets est souvent difficile car les colorants organiques ne sont pas dégradés par les traitements conventionnels. En effet, ces produits sont stables aux agents oxydants, aux rayonnements et résistent fortement à la digestion aérobie. En conséquence, les industries qui rejettent des eaux colorées doivent les épurer avant de les évacuer. Pour cela, plusieurs types de traitement ont été proposés par l'osmose inverse, la précipitation/coagulation des matières colorantes, et se sont révélés efficaces mais, dans la plupart des cas, très onéreux [5]. La technique d'adsorption est la méthode la plus simple, la plus efficace et le peu coûteux pour la réduction de plusieurs polluants inorganiques et organiques. Dans notre travail nous avons utilisés une argile locale de type bentonite de la région de Maghnia, il est moins onéreux et disponible. Il est utilisé dans notre étude comme adsorbant pour réduire la concentration de rouge de Congo dans l'eau.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre nous avons présentés des notions générales sur les argiles
- Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les colorants, le rouge de Congo, et leurs impacts sur l'environnement et la santé.
- Le troisième chapitre est focalisé sur les méthodes opératoires, les techniques de caractérisations, les matériels et produits et l'interprétation des résultats d'adsorption du rouge de Congo sur la bentonite de Maghnia.

Nous avons terminé cette étude par une conclusion générale

Références :

- [1] Mekhalef Benhafsa, F., Kacha, S., Leboukh, A., & Belaid, K. D. (2018). Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue des Sciences de L'eau*, 31(2), 109-126.
- [2] Kifuani, K. M., Mayeko, A. K. K., Vesituluta, P. N., Lopaka, B. I., Bakambo, G. E., Mavinga, B. M., & Lunguya, J. M. (2018). Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 12(1), 558-575.
- [3] https://fr.wikipedia.org/wiki/Rouge_congo. 25/06/2023.
- [4] <https://www.clinisciences.com/achat/cat-coloration-au-rouge-congo-selon-3943.html>. 25-06-2023.
- [5] Guiza, S., & Bagane, M. (2013). Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau*, 26(1), 39-50.

CHAPITRE I

Adsorption

I. Les argiles

I.1. Définition

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\ \mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, et les propriétés d'adsorption [1].

Ces dernières années, de nombreux laboratoires dans le monde se sont intéressés à la recherche sur l'argile grâce à [2]:

- Leur abondance dans la nature,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est généralement composée de composants minéraux basiques (kaolinite, Montmorillonite etc...) et certaines impuretés, Tels que :

- Oxydes et hydroxydes de silicium.
- Minéraux ferrifères.
- Carbonates.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium.
- Matières organiques...etc.

I.2. Types d'adsorption :

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption ; adsorption physique et adsorption chimique [3].

2.1. Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à $10\ \text{Kcal/mol}$, correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [3]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut-être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [3].

2.2. Adsorption chimique (Chimisorption) :

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Le mécanisme le plus fréquent dans ce cas est le mécanisme d'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [3].

Tableau I. 1. Caractéristiques qui différencient les deux types d'adsorption [4].

Adsorption chimique	Adsorption physique
Formation de monocouche seulement.	Formation de monocouche ou de multicouches.
Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons	Pas d'échange d'électrons.
Chaleur d'adsorption élevée.	Chaleur d'adsorption basse.
Peut être lente et irréversible.	Rapide, réversible.
Très spécifique.	Non spécifique.

I.3. Applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [4].

I.4. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption permet la mise en oeuvre et l'optimisation d'une opération industrielle qui se base sur le principe d'adsorption. L'optimisation des paramètres qui influence la cinétique permet d'obtenir la cinétique d'adsorption la plus rapide possible.

L'adsorption est un phénomène dynamique qui consiste à la diffusion des particules de soluté de la phase liquide (ou gaz) vers une phase solide (particules d'adsorbant), et l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbât [5].

L'équilibre thermodynamique entre le soluté et l'adsorbant est atteint avec une vitesse qui

dépend de la diffusion du soluté de la phase liquide vers la phase solide et l'adsorption proprement dite de ce dernier sur l'adsorbant. Cet équilibre est atteint après un temps de contact qui diffère selon la nature du couple adsorbât-adsorbant. Il est important de tenir compte du temps de contact nécessaire pour que l'équilibre soit atteint [5].

La cinétique d'adsorption d'un matériau adsorbant peut être modélisée. Parmi les modèles d'adsorption proposée par la littérature, il y a le modèle du pseudo premier ordre et celui du pseudo second ordre. Ces modèles seront abordés en détails plus loin [5].

I.5.I Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées [4] :

- 1- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- 2- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;
- 3- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile

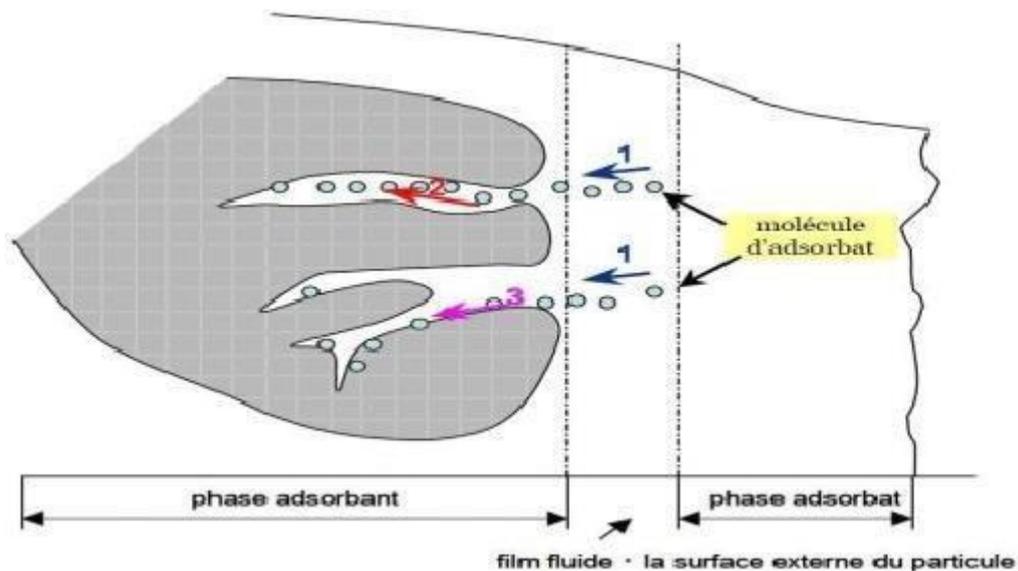


Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

I.6. Facteurs influencent sur l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [6]:

I.6.1 Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules

est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion d'une minime de la surface disponible d'adsorption

I.6.2. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure inerte des adsorbants microporeux. II.3.3. Nature de l'adsorbat D'après la règle de LUNDENIUS : 'moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée.

I.6.3. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbure, dérivés chlorés, phénol, autres dérivés benzénique), est importante avec les adsorbats hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbats polaire très hydrophiles (gel de silice, alumine)

I.6.4. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

I.7. Modèles théoriques de la cinétique d'adsorption

Il existe divers modèles cinétiques pour décrire le procédé d'adsorption. La cinétique se définit comme étant une vitesse d'adsorption. L'adsorption d'un soluté par un solide dans une solution aqueuse est un phénomène où la cinétique est souvent complexe. Le taux d'adsorption est fortement influencé par plusieurs paramètres reliés à l'état du solide, généralement ayant une surface hétérogène réactive, et des conditions physicochimiques sous lesquelles l'adsorption est dirigée [7].

Dans le but d'interpréter les données expérimentales, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne le processus d'adsorption. En général, l'adsorption peut être décrite comme une série d'étapes [7]:

- Le transport de l'adsorbat à partir du fluide à la surface externe de l'adsorbant à travers la couche limite (diffusion du film)
- La diffusion de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant (diffusion des particules)
- L'adsorption elle-même sur la surface

Les modèles utilisés pour déterminer quelle est l'étape rapide ou lente sont le pseudo premier ordre et le pseudo deuxième ordre.

I.7.1. Le pseudo de premier ordre

Les molécules d'adsorption à partir d'une phase liquide à une phase solide peuvent être considérées comme un procédé réversible avec l'équilibre étant établi entre la solution et la phase solide. L'expression de pseudo premier ordre est présentée ci-dessous [8]:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (I - 1)$$

L'intégration de l'équation () pour les conditions aux limites $q = 0$ à $t = 0$.

et $q = q$ à $t = t$ donne :

$$(q_e - q_t) = \ln(q_t) - K_1 \dots \dots \dots (I - 2)$$

Où

k_1 : constante de vitesse d'adsorption (1/min), q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g), q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), t : temps (min). En traçant $\ln [(q_e-q)/q_e]$ en fonction du temps t , on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption k_1 .

I.7.2. Modèle de Blanchard

La cinétique de sorption peut être analysée par l'expression de Blanchard (de pseudo-second ordre) linéarisée par Ho [8]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots (I - 3)$$

k_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg min) La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante :

$$h = K_2 q^2$$

I.7.4. Isotherme d'adsorption

La relation entre la masse d'adsorbat (q_e) fixée à l'équilibre sur la surface de l'adsorbant et sa concentration dans la phase liquide est donnée par l'équation :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \dots \dots \dots (I - 4)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g) ;

V : Volume de solution (l) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale en adsorbat en phase liquide (mg/l) ; e : concentration à l'équilibre en adsorbat en phase liquide (mg/l).

Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure II.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes [6].

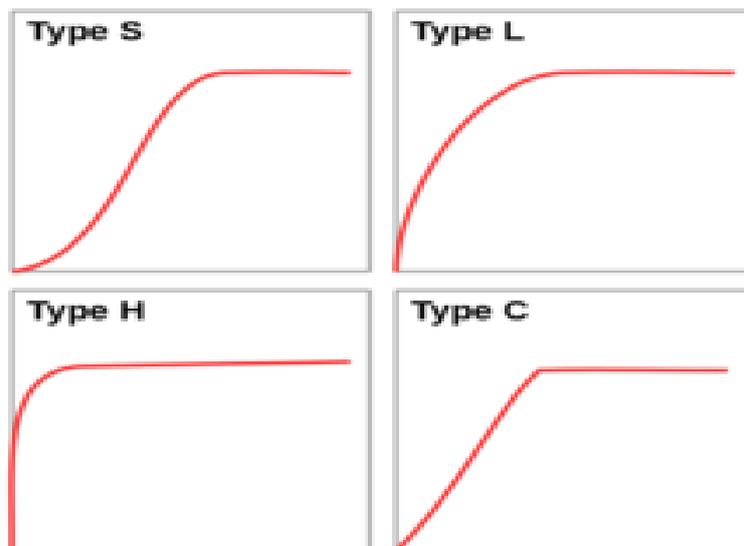


Figure 2 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [6]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

I.8.1 Courbe de classe L

Les isothermes de classe L présentent, le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce type des isothermes peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [9].

I.8.2. Courbe de classe H

Dans le cas où la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution, la partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très

fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [9].

I.8.3. Courbe de classe C

Les courbes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. Ces courbes se sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine, cette linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [9].

I.8.4. Courbe de classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals, et et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [9].

I.9. Modèles d'isotherme d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide (C_e) et celle adsorbée sur le matériau (Q_e). Dans cette étude, l'équilibre d'adsorption est analysé par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui sont couramment utilisés par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât [10].

I.9.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. Les résultats des tests d'adsorption du colorant BMsur les cendres de bois ont été traités par le modèle de Langmuir représenté par l'équationsuivante [10] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \dots \dots \dots (I - 5)$$

Où C_e est la concentration d'équilibre (en mg.L^{-1}), Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), K_L est la constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir, et Q_{max} est la quantité maximale adsorbée (mg.g^{-1}). Les valeurs de Q_{max} et K_L sont déterminées à partir de l'intersection avec l'axe des ordonnées et la pente de la droite $C_e/Q_e = f(C_e)$.

I.9.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme de Freundlich suppose que l'adsorption est multicouche et que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Elle peut s'exprimer par la relation suivante [10]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \dots \dots \dots (I - 5)$$

Où C_e est la concentration d'équilibre (en mg.L^{-1}),
 q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),
 K_F , n sont les constantes de Freundlich.

CHAPITRE II

Colorants

II. Les colorants

Définition des colorants

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule. La molécule qui les contient devient chromogène. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome». Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant.

Ils peuvent être acides (COOH , SO_3 , OH) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2). Le reste des atomes de la molécule correspond à l [11].



II-Familles des colorants

I-1 Colorants naturelles

1.1.1 Les colorants naturels :

Les colorants naturels sont les premiers utilisés depuis l'antiquité, ils sont souvent extraits de végétaux comme (la garance, le noyer, la lichens et le pastel), d'animaux comme (le murex ou la cochenille), de minéraux (le lapis-lazuli et la turquoise) ou de fruits tel que les mures. Ils étaient utilisés généralement pour la confection de pièces d'art il y a plus de 4000ans de cela. Parmi les premiers colorants à être utilisé l'indigo issu d'une plante nommée (l'indigo des indes).[12]

1.1.2 Les colorants synthétiques :

Chapitre II : Colorants

Apparu il y a quelques siècles (depuis l'évolution considérable de la chimie dans le monde) ils représentent un marché très important de nos jours de part leur demande qui ne cesse d'augmenter. En France, Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) a travaillé activement sur les colorants et s'est efforcé d'isoler et d'identifier les principes actifs colorants des plantes tinctoriales, ouvrant la voie à la production industrielle de colorants synthétiques. En 1856,

c'est un jeune Anglais, William Henry Perkin (1838- 1907), qui invente le tout premier colorant de synthèse : la mauvéine. En 1858, ce sera ensuite au tour du Français François Emmanuel Verguin (1814-1864) d'inventer la fuchsine. Le bleue méthylène a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876. Dès lors, les découvertes vont se succéder à un rythme rapide. Les colorants synthétiques, par la très grande richesse de leurs nuances, leur résistance, leur adaptation à différents types de fibres, vont se multiplier, gagnant inexorablement du terrain sur les colorants naturels. a matrice, la troisième partie du colorant [10].

II-1 Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types NH₂, OH, COOH, SO₃H. Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale : la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.[13]

II.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes : colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthiniques, colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane, phtalocyanines, colorants nitrés et nitrosés.

Les colorants azoïques :

1) **Colorants azoïques** : Ces colorants constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % -100 % de la production mondiale de matières colorantes, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou

pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ($-N=N-$). Le groupe azo peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les disazoïques, trisazoïques, etc. L'introduction dans un tel édifice de substituants, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs d'électrons sur le second cycle, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut influencer plus ou moins sur la couleur et sur les qualités de teinture. Les jaunes sont facilement obtenus avec les pyrazolones ou les dérivés acétoacétylés, les naphthols simples conduisent aux orangés et aux rouges, tandis que les bleus, les bruns, les noirs dérivent des aminonaphthols. L'obtention de belles nuances vertes est plus difficile, car le déplacement bathochrome s'accompagne le plus souvent d'un élargissement des bandes, donc diminue la pureté et la vivacité des nuances. La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine.[14]

2) Colorants anthraquinoniques : Ce sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques, qui couvrent avantageusement la gamme de nuances jaune-orange-rouge. En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisent à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Ainsi, ces deux classes de colorants se complètent idéalement pour composer la palette de nuances.[15]

3) Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane : Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de

couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [16]

4) Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [17]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

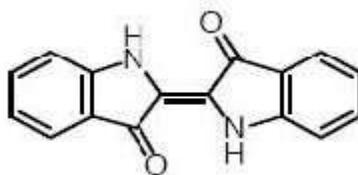


Figure I.1 : Structure de l'indigo.

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).

5) Colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [18].

6) Colorants xanthène :

Le composé le plus connu dans ces colorants est la fluorescéine qui peut être utilisée en tant que teinture, ou de traceur d'écoulement pour des rivières sous terrains [19].

7) Les phtalocyanines :

La phtalocyanine est un colorant synthétique employé dans l'industrie pour fabriquer des encres. On l'utilise aussi sous forme de colorant de cuve ou de colorant réactif pour teindre des fibres textiles [20].

II.1. 2. Classification tinctorial

II.1.2.1. Colorants solubles dans l'eau

1) Colorants acides (anioniques)

Les colorants acides, ou des colorants anioniques, Ils sont une classe de colorants consistés en sels de sodium de les acides sulfoniques aromatique laquelle ils sont appliqués dans des solutions acides. Ils sont divisés, en fonction de la présence ou de l'absence d'un ion métallique au sein de la molécule de colorant, dans « non-métallique » et « métallisés ». Ce dernier peut être de 1: 1 ou 1: 2, en fonction de la relation entre l'ion métallique et la molécule de colorant. La structure moléculaire, généralement de petite taille et courte, se caractérise par une plus groupes anionique et des parties des classes de formateur de couleur azo (Mono ou bis, 65%), de anthraquinone (Pour les tons sombres, 15%) et triphénylméthane (12%). groupes

peuvent également être présents auxochromes (-Ohio ou -New Hampshire²) Et pièces hydrophobe (groupes alkyle longue chaîne) pour augmenter la solidité [21].

Compte tenu de la présence de groupes acide sulfonique, sont des colorants solubles dans l'eau dont la solubilité augmente avec la température.

Anthraquinone sont plus solides à la lumière et aux traitements humides. Les trifenylmetanici ont des tons lumineux, mais sont les moins solides à la lumière.

En fonction de la fibre, pH à laquelle se produit la teinture et la demande de vitesse de teinture, les colorants acides de teinture sont divisées en sous-classes.

classe I

Fibres de protéine colorant à des valeurs de pH entre 2 et 4 (à l'aide H_2SO_4 ou $HCOOH$). Les colorants acides de la présente sous-classe sont caractérisés par une bonne égalisation, mais doit Na_2SO_4 (Ou le dégomme de savon pour la soie de teinture) en égalisant à retarder la pénétration du colorant, en entrant en compétition avec lui. Dommages solidité rare.

classe II

Les colorants de cette sous-classe, appelée « foulage », des fibres de protéines de teinture à des valeurs de pH comprises entre 4 et 6 (en utilisant CH_3COOH et peu de Na_2SO_4). Les colorants acides de cette sous-classe sont caractérisés par une égalisation et de solidité intermédiaire. Ils ont besoin de sulfate de sodium, mais son action d'égalisation est limitée à l'agrégation du colorant.

classe III

Les colorants de cette sous-classe, appelée « superfollone », des fibres de protéines de teinture à des valeurs de pH comprises entre 6 et 8 (à l'aide CH_3COONa). Les colorants acides de cette sous-classe sont caractérisés par une mauvaise égalisation, et nécessitent par conséquent des produits auxiliaires pour promouvoir l'égalisation. Ils donnent une bonne résistance et sont colorants de fraisage (Excellent pour le foulage car très solide).

groupe A

Teindre les fibres de polyamide à un pH compris entre 4,5 et 5,5 et sont appropriés pour la lumière et les tonalités moyennes. Ils ont une bonne égalisation mais la solidité limitée à mouiller.

groupe B

Des fibres de polyamide colorant à pH compris entre 6 et 7 et sont indiqués pour des tons intenses. Ils ont en moyenne égalisation et solidités au mouillé. Comme ils sont caractérisés

par une absorption plus rapide que les colorants du groupe A nécessiter l'utilisation d'une égalisation qui peut être un agent tensio-actif cationique ou anionique tensiottivo une petite chaîne.

2) Colorants basiques (cationiques) :

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétique. La plus part de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [22].

3) Colorants à mordant

Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant ; le mordant peut être un sel métallique qui est fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Suivant le sel fixé, un colorant donné produira une nuance différente. Ce procédé est appelé mordantage [23]

4) Colorants réactifs :

Les colorants réactifs sont des colorants solubles, utilisés en teinturerie pour teindre des fibres cellulosiques et dans une moindre mesure les fibres d'origine animale [24].

Les fibres polyamides peuvent également être teintées avec une classe de réactifs adaptés **(abandonné)**

5) colorants cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivé par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou les tissus utilisés notamment pour la confection des blue-jeans (Mahalakshmi et al., 2014) [25]

6) Colorants directs : Un colorant direct ou "colorant substantif" est un colorant soluble utilisé en teinturerie. Il permet de teindre directement les fibres d'origine cellulosique. Les teintures n'offrent généralement qu'une solidité, une résistance limitée aux épreuves humides : eau, lavage et à la sueur. Les solidités lumière sont variables : faibles à assez bonnes pour la majorité des colorants directs, bonne à très bonne pour les autres (utilisés en ameublement) [26].

II.1.2.2. Colorants insolubles dans l'eau 1.1.

Les colorants de cuves de constitution chimique différente (ils peuvent être dérivés de l'indigo ou de l'anthraquinone), ils sont solubles en milieu réducteur. Ils se transforment par réduction en milieu alcalin en leuco-dérivés incolores ou blancs et solubles dans l'eau. On les appelle ainsi car, en terme de métier, la solution réductrice est appelée cuve. Le textile à teindre est plongé dans cette solution puis oxydé à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble

dans l'eau est régénéré au sein de la fibre (CAR/PP , 2002) [27]

I.2. Colorants pré métallisés

Ces colorants sont constitués d'un atome métallique auquel on joint une ou deux molécules de colorant généralement acide, en s'unissant ils forment un complexe de coordination ayant une affinité avec les fibres protéiques et polyamidiques. Ce métal est généralement du chrome, mais il peut contenir d'autres métaux tels que : le cuivre, le nickel, le cobalt, etc. (CAR/PP , 2002) .

Domaines d'utilisations des colorants : Les colorants peuvent être impliqués dans différents domaines tels que [28]:

- L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile a usage vestimentaire, de décoration de bâtiment, de transport, textile a usage médicale ...),
- L'industrie de matières plastiques (pigments),
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments),
- L'industrie pharmaceutique (colorants),
- L'industrie des cosmétiques,
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles,
- L'imprimerie (encre, papier...)

Toxicité des colorants

L'utilisation des colorants peut entrainer des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain [29].

Toxicité sur la santé humaine

- Les dangers à long terme

- Persistance
- Bioaccumulation
- Cancer
- Sous-produits de chloration (SPC)

- Les dangers évidents

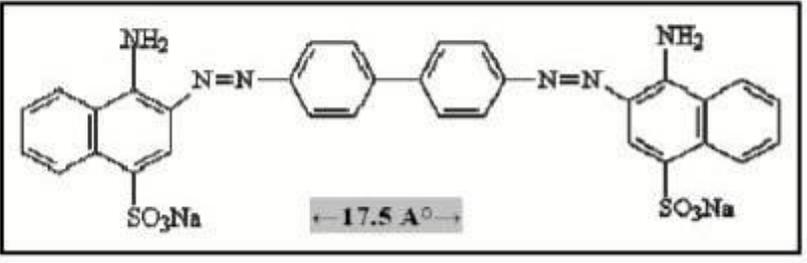
- Eutrophisation
- Sous-oxygénation
- Couleur, turbidité, odeur

II.5. Colorant de rouge de congo

II.5.1. Définition de Rouge Congo

Le rouge Congo est une molécule colorante (diazotique). On utilise de moins en moins le rouge

Congo dans l'industrie du textile car c'est un colorant toxique. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose [30].

Nom	Rouge congo
Famille	Colorants directs
Formule brute	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Appellation chimique	The sodium salt of benzidinediazo-bis-1 naphthylamine4-sulfonicacid
Masse molaire (g/mol)	696.66g/mol
λ max	500nm
Structure	
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	Textile
Tension de vapeur	Faible

En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu. Le rouge Congo est très répandu également en histologie, c'est-à-dire l'étude des tissus biologiques, et en mycologie, c'est-à-dire l'étude des champignons.

Tableau (II.1) : Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo [31].

II.6 - Méthodes de traitements des eaux :

Il existe deux méthodes de traitements qui sont, les méthodes physiques et chimiques.

II-1 Méthodes physiques :

Parmi les méthodes physiques on peut citer l'adsorption.

Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface, qui se traduit par l'existence de deux types d'interfaces selon la nature des deux phases voisines :

Gaz/solide, liquide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges

II-2 Méthodes chimiques :

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des déchets organiques dangereux présents en faibles concentrations ;
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique..

Il y a d'autres techniques que l'oxydation chimiques telle que l'échange ionique

II-3 Méthodes biologiques

Il y'a de tybe de traitement :[\[32\]](#)

1- Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques, il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

2-Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés, caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants mais de la formation de composés intermédiaires plus toxiques

II-7. Impact des colorants sur l'environnement et la santé :

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être Humain [\[33\]](#).

1. L'environnement :

1. A. Eutrophisation :

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

1. B. Couleur, turbidité, odeur :

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

2. La santé :

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

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

Chapitre III

Matériels, Produits, Modes

Opérateurs, Résultats et Discussions

III. 1. Introduction :

Dans cette partie nous avons présentés les matériels utilisés dans notre travail et les méthodes de préparation des solutions

III. 2. Adsorbat et Adsorbant :

III. 2. a. Adsorbat

L'adsorbat étudié est le rouge de congo qui est un colorant anionique, sa structure chimique est représenté dans la figure (III-1)

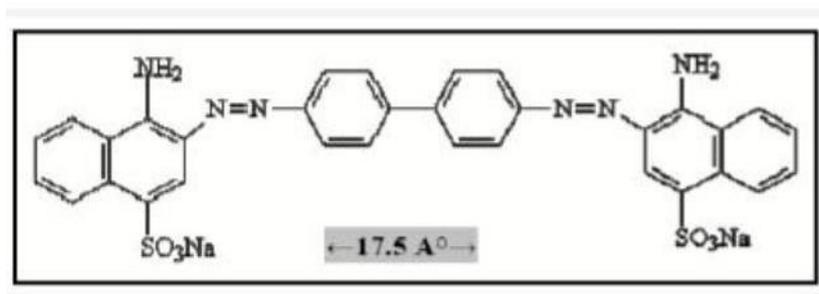


Figure (III-1) : Structure chimique de rouge de congo.

III. 2. b. Adsorbant

L'adsorbant utilisé est la bentonite de Maghnia caractérisée par une surface spécifique moyenne de l'ordre de 47.20 (m²/g). Le tableau (III-1) montre les résultats de l'analyse chimique de bentonite naturelle [34]

Tableau (III-1): Analyses chimiques des bentonite de Maghnia [34].

Composition chimique de bentonite	Bentonite brute
SiO ₂	60.0
Al ₂ O ₃	16.10
Fe ₂ O ₃	2.80
MgO	3.53
CaO	3.15
Na ₂ O	1.50
K ₂ O	1.60
MnO	0.04
TiO ₂	0.22
H ₂ O	10.16
Total	100

III. 3. Produits utilisés :

- Rouge Congo
- Bentonite de Maghnia
- Acide chlorhydrique HCl
- Hydroxyde de sodium NaOH

III. 4. Matériels et appareillages :

III. 4. a. Matériels :

- Bécher



- Burette
- Eprouvette
- Tubes à essai

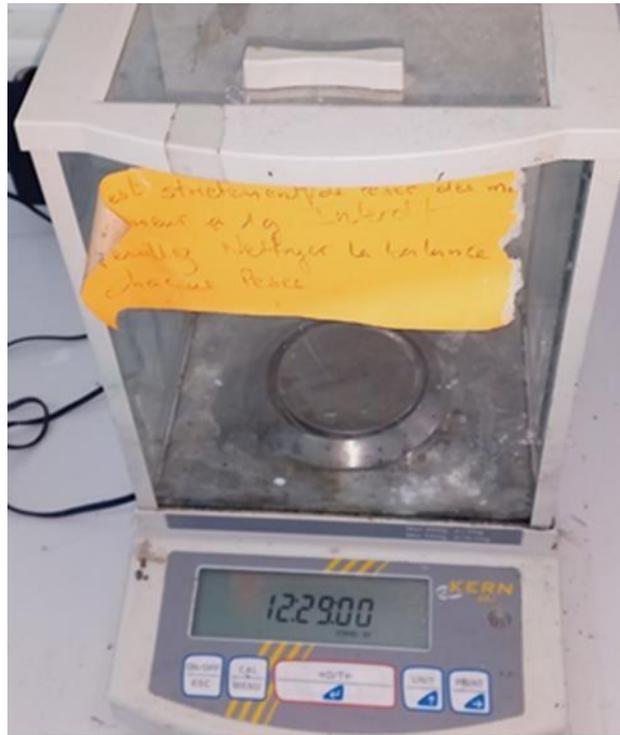


- pH mètre

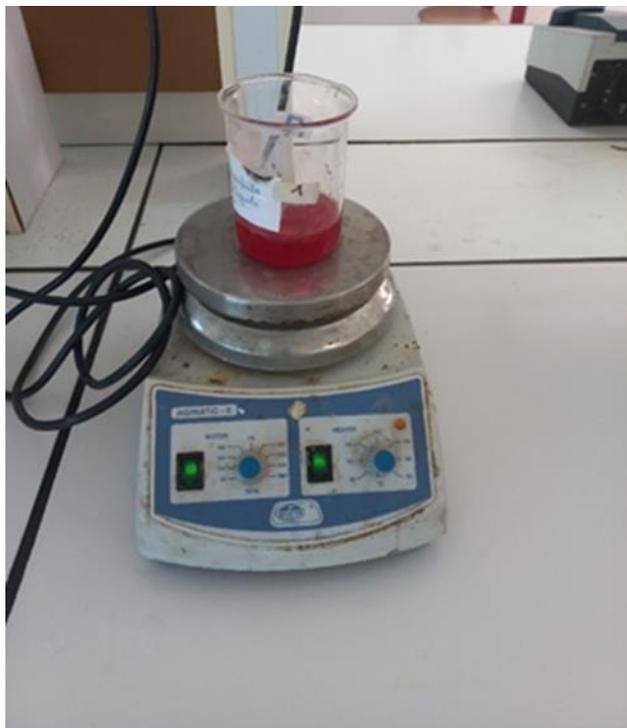


Chapitre III : Matériels, Méthodes et Modes opératoires.

- Balance électrique



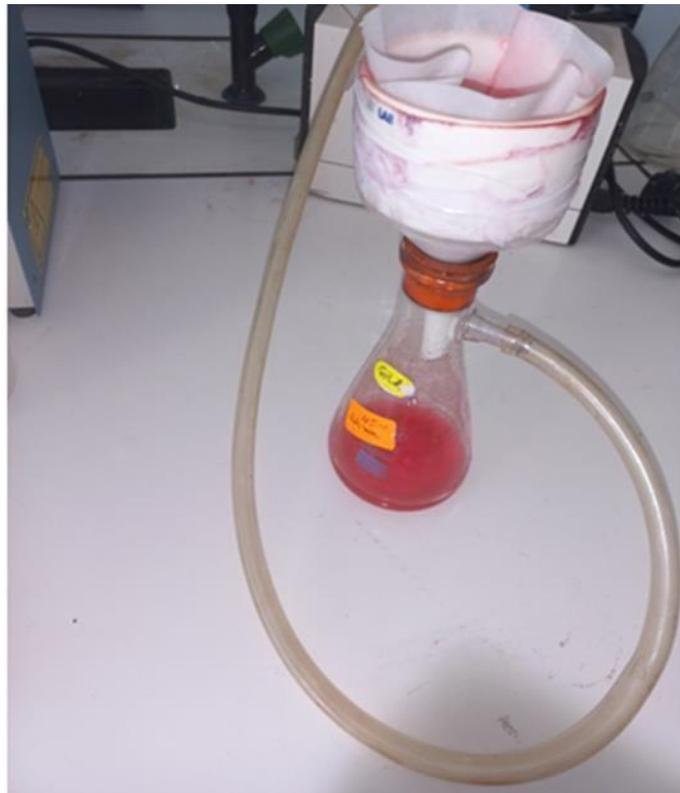
- Agitateur magnétique chauffant



- Bain marie



Filtration



III. 4. b. Appareillages :

Spectroscopie UV- visible :

La spectroscopie que nous avons utilisée est appareil de type SHIMADZZU (UV-1900 I).



Principe :

Principe de la mesure, caractéristique spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon l C$), qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

III. 4. B. 1. Méthodologie :

- La loi de Beer – Lambert :

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot L \dots\dots\dots (III - 1)$$

DO : densité optique.

I et I_0 : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à

la sortie de la cellule de référence.

l : épaisseur de la cellule de référence (cm).

C : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mole/l).

ε : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm).

III. 5. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption du colorant rouge de congo a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \dots \dots \dots (III - 2)$$

Où

q_t : Quantité de RC adsorbée en (mg/g) ;

C_0 : Concentration initial de RC en (mg/l) ;

C_t : Concentration de RC à l'instant t en (mg/l) ;

V : volume de solution aqueuse en l ;

m : masse d'adsorbant en g.

III. 6. Taux d'élimination de RC :

Le pourcentage d'élimination de rouge de congo est déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$\% \text{ élimination} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \dots \dots \dots (III - 3)$$

III. 7. Modes opératoires :

Nous avons préparé une solution mère de rouge de congo de concentration 1000 (mg/l), les solutions filles utilisés dans les différentes expériences (effet de masse, effet de température, effet de pH, effet de concentration initiale) ont été préparés par dilutions.

Protocole expérimentale pour les effets de pH, masse et concentration initiale :

Effet de pH :

Dans ce cas nous avons préparés 8 solutions de différentes pH de 2 jusqu'à 9. Les solutions de rouge de congo sont fixées à la concentration de 50 (mg/l), les pH de solutions sont ajustés par des solutions NaOH et HCl. La quantité de bentonite ajoutée dans la solution est égale à 0.2 g. La vitesse d'agitation est égale à 300 (tours/min). Les solutions sont laissées agité pendant 1 h 30 min. En fin de l'expérience les solutions sont filtrés, puis dosées par un spectrophotomètre UV de Type (Shimadzu 1900 I).

Effet de masse :

Pour l'effet de masse, nous avons utilisés plusieurs solutions de rouge de congo de concentration 50 (mg/l). Le pH de solutions a été fixé à pH 2. Les masses d'adsorbants utilisées

Chapitre III : Matériels, Méthodes et Modes opératoires.

sont variés entre 0.05 g et 0.5 g. les solutions sont agitées pendant 1 h et 30 min sous une vitesse d'agitation de 300 (tours/min).

III. 8. Résultats et discussions

III. 8. 1. Caractérisation de la bentonite brute :

Caractérisation par infrarouge a transformé de Fourier :

La figure (III-2) présente le spectre infrarouge de la bentonite étudiée. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

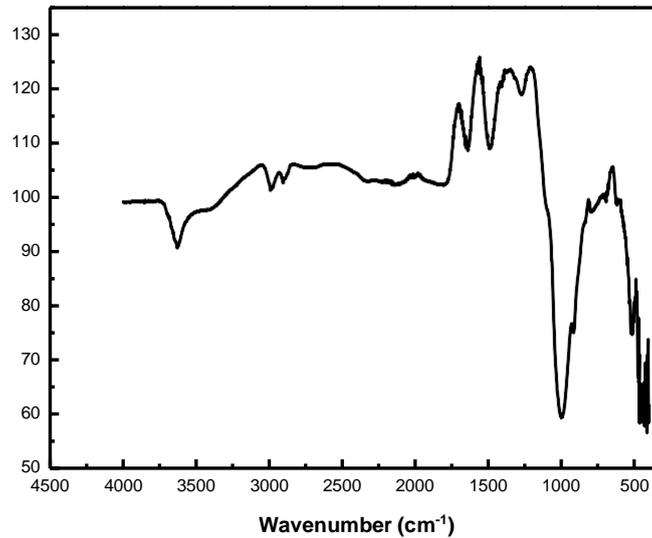


Figure (III-2) : spectre IR de la bentonite brute de Maghnia.

Le spectre montre plusieurs bands d'absorptions (figure ().) comme indiquer dans le tableau

Tableau (III-2) : Fréquences des vibrations IR.

Groups functional	$\nu(cm^{-1})$:OH	$\nu(cm^{-1})$:SiO	$\nu(cm^{-1})$:Si-O-Al	$\nu(cm^{-1})$:Si-O-Mg
Bentonite brute	1637.40 3626.59	996.74	514.81	463.33

III. 9. Effet de concentration initiale :

Dans ce cas nous avons respecté le même protocole expérimental précédent, mais nous avons utilisé différentes concentration initiale (100 (mg/l), 150 (mg/l), 200 (mg/l), 250 (mg/l), 300 (mg/l) et 400 (mg/l), 500 (mg/l) et 550 (mg/l)).

Protocol expérimentale pour les effets de température et temps de contact :

L'étude de l'effet de température et temps de contact a été réalisé dans un bain marie. Les solutions utilisées sont fixés à la concentration de 50 (mg/l). La masse de bentonite ajouté est 0.2 g, le pH des solutions a été fixés à pH 2. La cinétique d'adsorption a été étudié à différentes température (35 C, 45 C et 65 °C)

III. 10. Effet de la masse d'adsorbant :

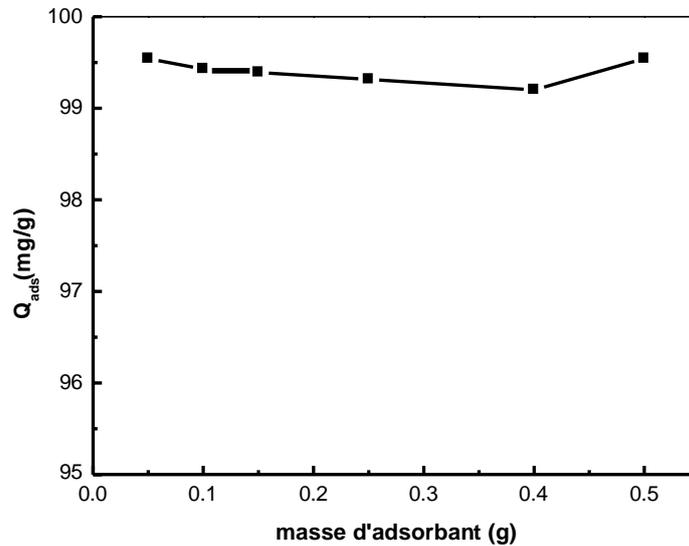


Figure (III-3) : Effet de la masse de bentonite sur le pourcentage d'élimination de RC.

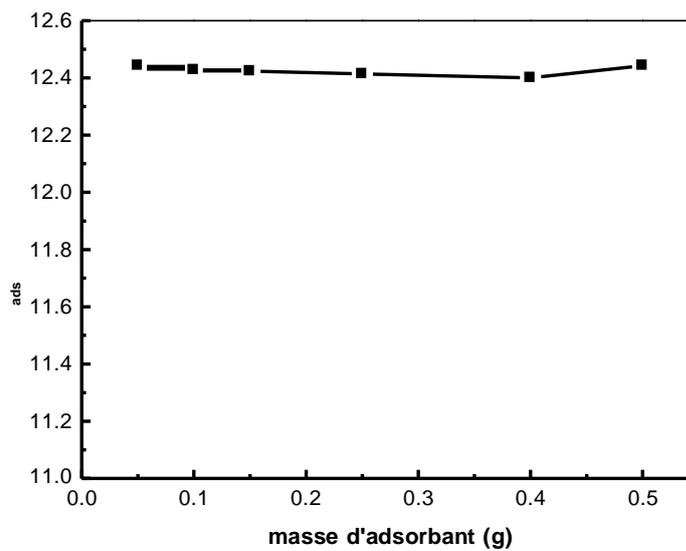


Figure (III-4) : Effet de la masse de bentonite sur la quantité de RC

D'après la courbe qui représente l'effet de masse de bentonite sur le pourcentage d'élimination de rouge de congo ,il n'y à pas d'effet remarquable de la masse d'adsorbant sur le taux élimination de RC.

Toujours d'après la figure (III-4), on peut meter que la masse de 0.005g de bentonite est largement suffisante pour élimine plus de 99.5% de RC qui correspond 12.4(mg/g) .

III. 11. Effet de temps de contact :

La cinétique d'adsorption de RC sur la surface de bentonite est s'effectuée à trois températures

différentes à 35, 45 et 65, l'expérience est réalisée dans le bain marie.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (III-5).

D'après les trois courbes on remarque que le temps d'équilibre est atteint au bout de 10min.

On remarque aussi une légère différence quantitative pour les trois températures où la quantité adsorbée est d'environ 12.2 (mg/g).

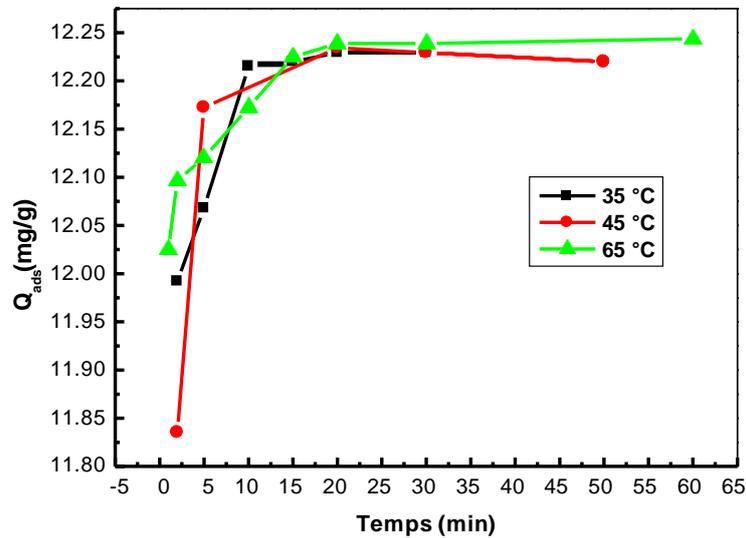


Figure (III-5) : Effet de temps de contact à différents température

III. 12. Effet de température sur l'adsorption de RC

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain thermostat permettant le maintien de la température à la valeur désirée (35 °, 45 °, 65°). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 200 mg de bentonite à 50 ml de la solution du rouge de congo ($C_0 = 50$ mg/l).

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (III-6). La courbe qui correspond l'effet de température montre que la capacité d'adsorption augmente avec la température, indiquant que l'adsorption est de nature endothermique.

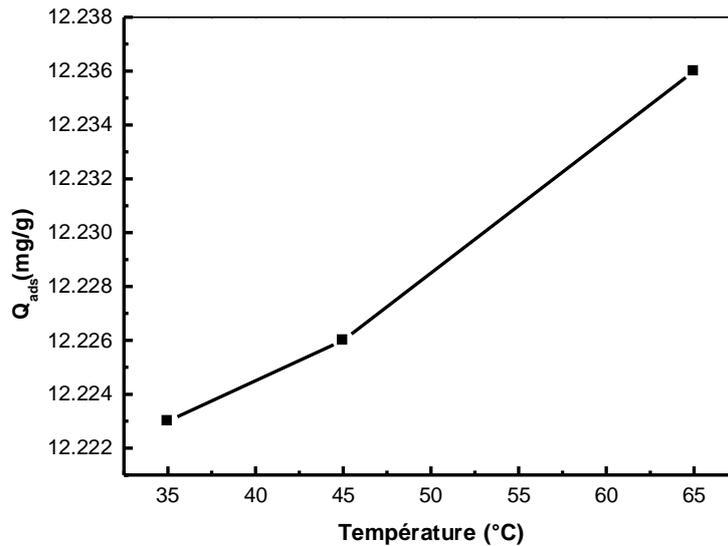


Figure (III-6) : Effet de température sur l'adsorption de rouge de congo sur bentonite.

III. 13. Effet de pH sur l'adsorption de RC :

Les résultats de l'effet de pH sur la capacité d'adsorption de rouge de congo sont présentés dans la figure (III-7).

D'après la courbe on peut noter qu'à pH 2 et pH 9 la quantité d'adsorption de rouge de congo est maximale.

Toujours d'après le figure (III-7) on peut diviser la courbe en deux domaines de pH.

La première est entre « 2 et 4 » (pH acide) la quantité de RC adsorbé diminue avec l'augmentation de pH jusqu'à une valeur minimale à pH 4.

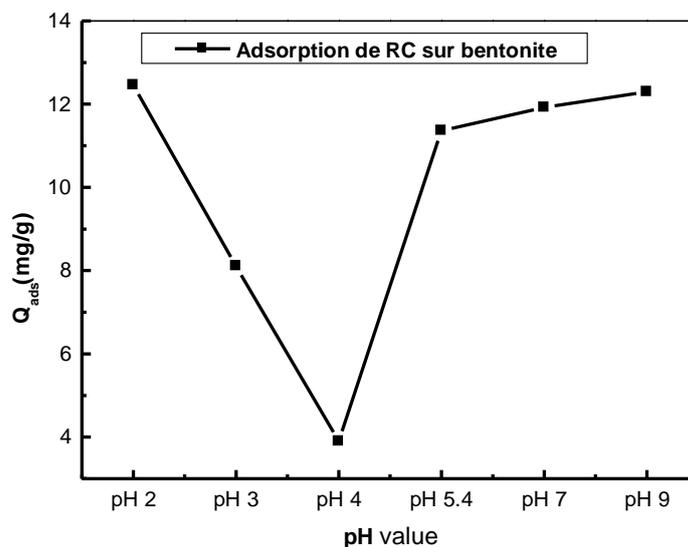


Figure (III-7) : Effet de pH sur l'adsorption de rouge de congo sur bentonite

Deuxième domaine de pH entre « 4 et 9 » la quantité de RC augmente à nouveau avec l'augmentation de pH dont à pH 4 la quantité de RC retenue était 4 (mg/g), et avec l'augmentation de pH la quantité de RC adsorbée augmente et atteint une valeur maximale

d'environ 12.5 (mg /g) à pH 9.

III. 14. Effet de la concentration initiale

Afin de déterminer de la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée du rouge de congo, on fait l'adsorption de RC de différentes concentrations allant de 50 mg/l jusqu'à 1000 mg/l. les résultats obtenues sont présentés dans la figure (III-8). La courbe correspondante montre que, l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface des différents adsorbants utilisés.

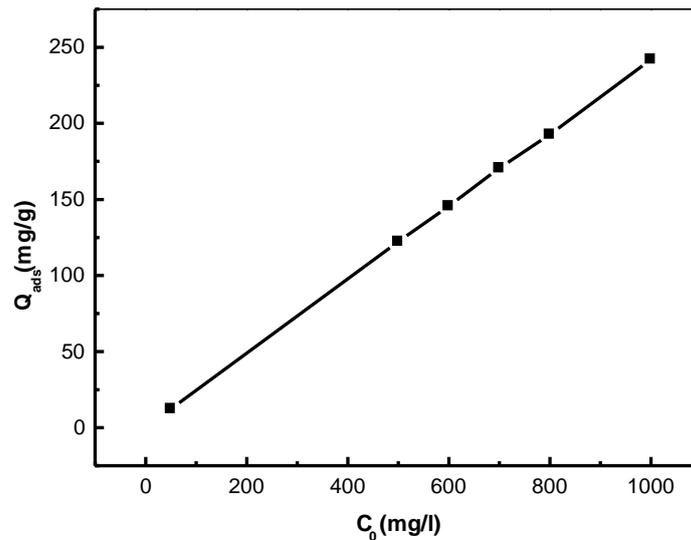


Figure (III-8) : Effet de de la concentration initiale de rouge de Congo sur bentonite.

Les résultats de l'effet de concentration initiale de rouge de Congo montrent que la quantité de RC adsorbée par la bentonite est proportionnelle avec la concentration initiale.

Isotherme d'adsorption de rouge de congo par bentonite

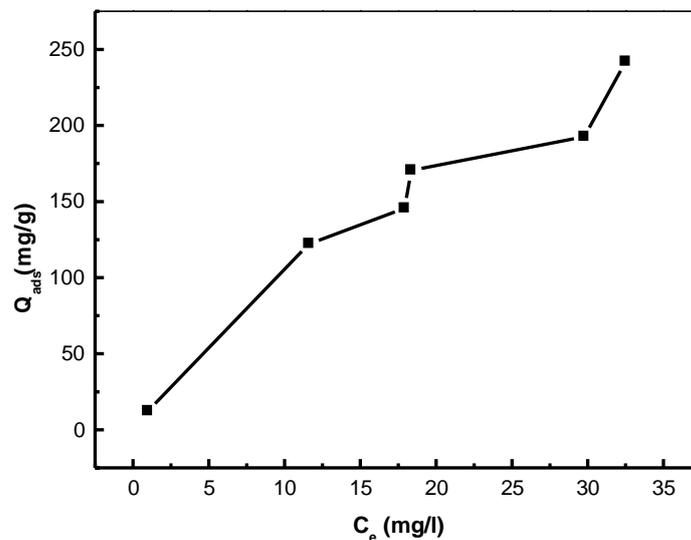


Figure (III-9) : Isotherme d'adsorption de RC par bentonite

L'isotherme d'adsorption de RC par la bentonite de Maghnia obtenu est présentée dans la figure (III-9). L'allure de l'isotherme obtenu est de type L, selon la classification de Giles et al [34].

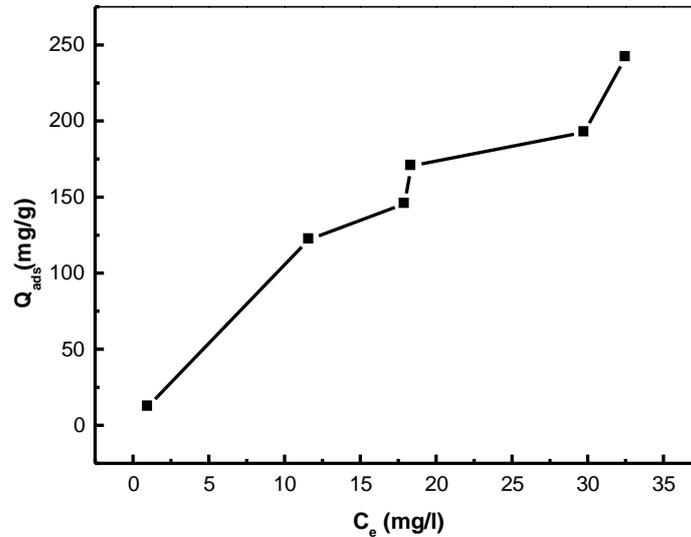


Figure (III-10) : Isotherme d'adsorption de RC par bentonite

III. 15. Modèles d'isothermes d'adsorption de Rouge de congo

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle, auquel obéit cette sorption, nous avons appliqué aux données expérimentales mesurées les équations des deux modèles, Freundlich et Langmuir. L'application de ces équations sur les données expérimentales sont présentées dans les Figures (III-10). Selon les résultats obtenus, et d'après les coefficients de régressions, l'équation de Freundlich est la plus adaptée à cette sorption que celle de Langmuir et Temkin. D'après le paramètre de Q_{max} calculé à partir du modèle de Langmuir on peut conclure que la bentonite de Maghnia a une grande capacité d'élimination de RC (tableau (III-3)).

Tableau (III-3) : paramètres des modèles des isothermes d'adsorptions

Langmuir	K_L	Q_{max}	R^2
	0.027	476.19	0.85
Freundlich	K_F	n	R^2
	13.11	1.19	0.987
Temkin	B	K_T	R^2
	57.49	1.047	0.91

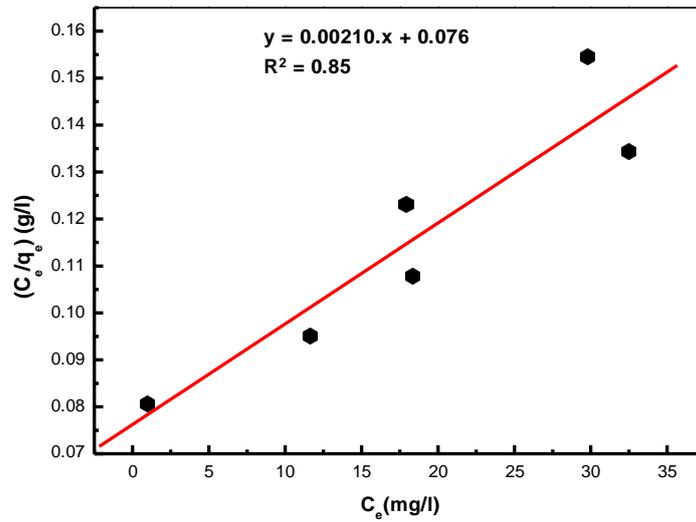


Figure (III-11) : Modèle de Langmuir pour RC sur bentonite.

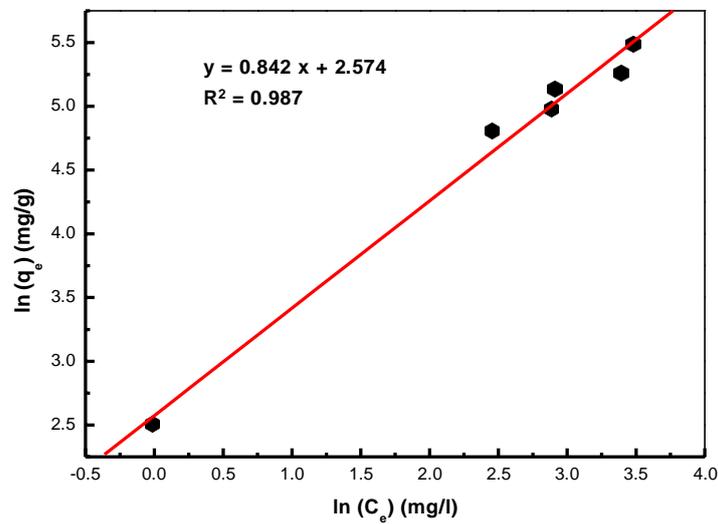


Figure (III-12) : Modèle de Freundlich pour RC sur bentonite.

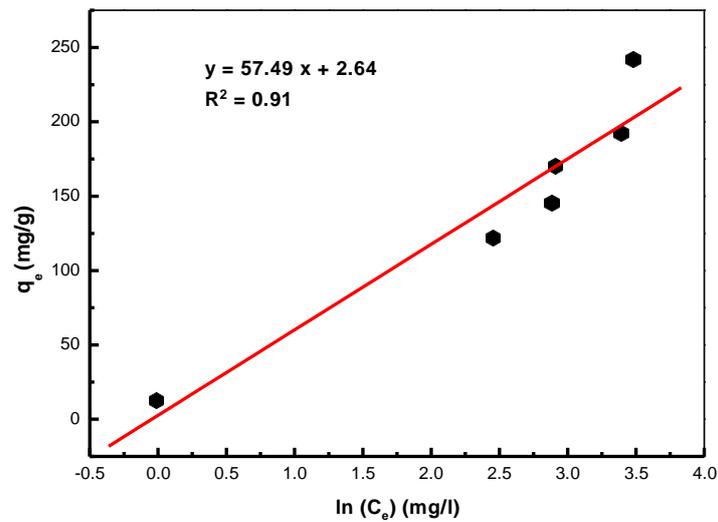


Figure (III-13) : Modèle de Temkin pour RC sur bentonite.

III. 16. Modèles cinétiques :

Pour identifier le mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption de rouge de congo sur la bentonite, on utilise deux modèles qui sont les modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

D'après les résultats de la modélisation nous remarquons que le modèle qui présente le facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre trouvées dans ce modèle sont très proches à celles des quantités adsorbées expérimentalement avec un grand coefficient de corrélation R^2 tableau () donc on peut conclure que le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du rouge de Congo par la bentonite.

Tableau (III-4) : Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorptions.

	Paramètres			
Modèle de pseudo premier ordre	Température (°C)	q_e (mg/g)	K_1	R^2
	35	0.145	0.633	0.91
	45	$1.409 \cdot 10^{-3}$	0.251	0.24
	65	0.030	0.337	0.91
Modèle de pseudo second ordre	Température (°C)	q_e (mg/g)	K_2	R^2
	35	12.34	1.64	1
	45	12.24	3.10	1
	65	12.25	2.27	1

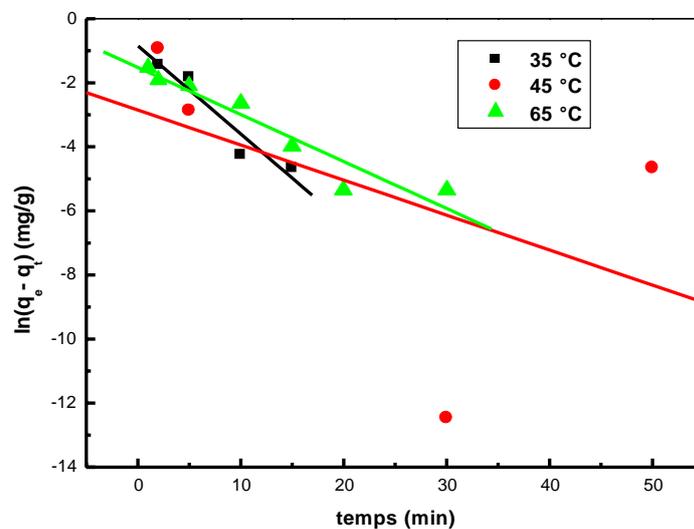


Figure (III-14) : Modèle de pseudo premier ordre.

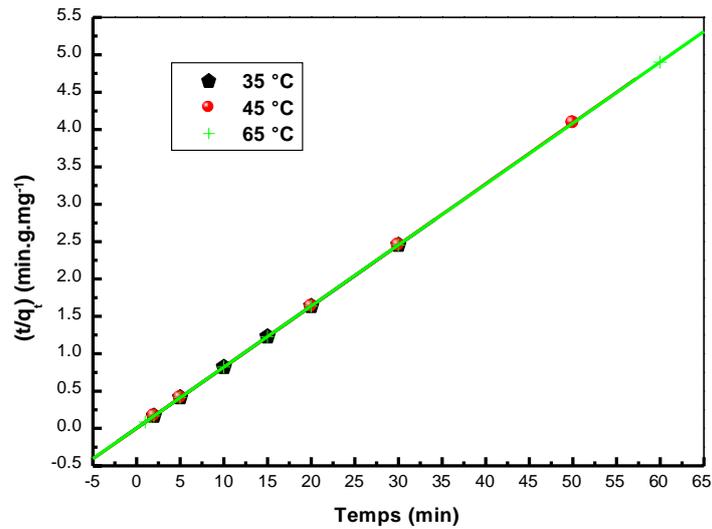


Figure (III-15) : Modèle de pseudo premier ordre.

III. 17. Conclusion

Dans le présent travail, nous avons étudié l'adsorption du rouge de Congo sur une argile naturelle de type bentonite. Il a été démontré que :

- le temps d'adsorption optimal de rouge de Congo par la bentonite est de 10 min. pour une concentration d'argile en solution de 0,2 g dans 50 ml de la solution de RC, à une vitesse d'agitation de 300 tr•min⁻¹ et un diamètre moyen des particules de 42 µm.
- Le taux d'élimination de RC atteint plus de 98 %.
- Selon l'étude de l'effet de potentiel d'hydrogène, Le pH optimal pour un taux d'élimination maximal est obtenu à pH 2 et pH 8.
- L'étude de l'effet de température montre que la quantité de RC éliminée augmente avec l'augmentation de température.
- La masse d'adsorbant optimale est obtenue à 0.2 g.

Références bibliographiques

- [1] Bennadji Fatma Zohra & Radouani Fatma Zohra. 2017. L'élimination de méthyle orange par adsorption sur l'Argile Natural. Mémoire de fin d'étude. Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued.
- [2] KHALLA, M. A. T. (2021). Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à partir de l'argile locale et application dans le traitement des rejets industriels. Mémoire de Master. Université de 8 mai 1945.
- [3] Sehailia, K., & Fatma, T. (2019). Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier. MEMOIRE Maser Academique. UNIVERSITE KASDI MERBAHOUARGIA. 2019.
- [4] ZEMOURI Kahina, ZOUGAGH Dounia. (2019). Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco. Université Abderrahmane MIRA de Bejaia.
- [5] Louragini, D. (2016). Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois (Doctoral dissertation, École de technologie supérieure).
- [6] Tebessi, S., & Hafsi, S. (2011). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif. UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI).
- [7] Rivard, G. (2011). Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).
- [8] Chawki, D. (2014). EXPERIMENTATION, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES EFFLUENTS TEXTILES. THÈSE. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA. 2014.
- [9] Ghodbane, Z. E. A., Ghorab, C., & Mecheri, G. (2020). Etude cinétique de l'adsorption des colorants de synthèse sur un charbon actif. bib.univ-oeb.dz
- [10] Agoudjil, A., Agoudjil, S., & Bendada, A. (2020). Adsorption d'un colorant bleu de méthylène en solution aqueuse sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles écorce d'orange. Mémoire de Master. UNIVERSITE L'ARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGH.
- [11] Fayoud, N., Younsi, S. A., Tahiri, S., & Albizane, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood

- ashes). *J. Mater. Environ. Sci*, 6(11), 3295-3306.
- [12] Benaissa, A. (2012). Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie.
- [13] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/5-classification-des-colorants>
- [14] https://fr.wikipedia.org/wiki/Colorant_azo%C3%AFque. 31/05/203.
- [15] KHELLOUL, N. (2012). DÉGRADATION D'UN MÉLANGE DE COLORANTS PAR PLASMA GLIDARC. ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFÉRENTES SUBSTANCES. Mémoire de Magister. UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM.
- [16] CHOUIH, Z., BOUGHAZI, I., & KERMET SAID, H. (2022). Dégradation d'un colorant triphénylméthane par procédé d'oxydation avancée. Mémoire de Master. Université de Médéa.
- [17] Toumi, F., Slimani, M., & YOUS, R. (2020). Elimination d'un colorant basique par une biomasse. Mémoire de Master. UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
- [18] METIDJI, L., & BENAÏSSA, F. (2020). Étude de l'élimination des colorants par adsorption sur un matériau lignocellulosique activé. Mémoire de Master. Université YAHIA FARES –MEDEA.
- [19] <http://www.Chimie-analytique.Wikibis.com/phtalocyanine.php>. 31/05/2023
- [20] <https://boowiki.info/art/teintures/colorants-d-acide.html#Classificazione>. 12/05/2023.
- [21] https://fr.wikipedia.org/wiki/Colorant_%C3%A0_mordant
- [22] https://fr.wikipedia.org/wiki/Colorant_r%C3%A9actif 31/05/2023.
- [23] KABOURI, H. (2016). Etude de l'élimination d'un colorant cationique sur une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem). Mémoire de Master. Université Abdelhamid Ben Badis-Mostaganem.
- [24]
- [25] <https://www.centexbel.be/fr/lexicon/colorant-direct>, 31/05/2023.
- [26] https://fr.wikipedia.org/wiki/Colorant_direct, 31/05/2023.
- [27] BENAÏSSA, M., GUETTAS, N., & RAHAL, S. (2017). Solubilisation des colorants par les tensioactifs. Mémoire de Master. UNIVERSITE DE MEDEA.
- [28] BERHOUM, D., DJAAFRI, M., & KALLOUM, S. (2021). Optimisation des

paramètres de l'élimination du rouge congo de l'eau par un biomatériau (Doctoral dissertation, Université Ahmed DRAIA-Adrar). Mémoire de Master. UNIVERSITE AHMED DRAIA –ADRAR.

- [29] HAMDOUN, A., & SALHI, A. Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant (Doctoral dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla). Mémoire de Master. Université KASDI-MERBAH Ouargla.
- [30] Khaled, B. (2020). Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau-Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant. Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar – Annaba.
- [31] HACHEMI, F. MORTAD, W. (2019). Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot. Mémoire de Master. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN.
- [32]
- [33] Hourri, R., Mogdad, S., & Kebaili, M. (2020). Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants (Doctoral dissertation). Mémoire de Master Académique. Université Kasdi-Merbah Ouargla.
- [34] Belbachir, I. (2018). Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds (Doctoral dissertation, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid). Thèse de Doctorat. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN.
- [35] Giles, H. (1973). Accent mobility: A model and some data. *Anthropological linguistics*, 87-105.