

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CENTRE
UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB D'AÏN-TEMOUCHENT Institut des Sciences



Institut des Sciences

Département de Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Mémoire

Pour l'Obtention du Diplôme de Master

Spécialité Chimie Macromoléculaire

Thème :

Étude de l'élimination du bleu de méthylène sur un bio-composite à base de cônes de cyprès

Présenté par :

Melle .Mohammed Smain Namira Aicha

Mr .Geucisa Sofiane

Soutenu en 22/09/2020

Devant le jury composé de :

Président : Mme **H.Chaker** (MCB) C.U.B.B.A.

Examineur: Mr. **I .CHIKHI** (MCA) C.U.B.B.A.

Encadrant : Mr. **S. BOUSSELEM** (Professeur) C.U.B.B.A.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le Centre Universitaire BELHADJ BOUCHAIB d'Ain-Temouchent, département de science et de la technologie.

Nous tenons tout d'abord à remercier dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail dans ces circonstances difficiles.

Premièrement, nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadreur **Monsieur. BOUSSELEM Smain, professeur** au CUBBT, nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa précieux afin de mener notre travail à bon port.

Nous adresserons nos vifs remerciements à **Mme Chaker Hanane, (MCB)** au **CUBBT**, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail.

Nous exprimons nos respectueux remerciements à **Monsieur CHIKHI Ilyas (MCA)** au **CUBBT**. D'avoir honoré de leur présence en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Nous voudrions également remercier les ingénieurs du laboratoire de Chimie de l'Université d'Ain T'émouchent

Un grand merci à **Dr. ELDJILALI Mohamed** d'voire nous aidée plusieurs fois, et pour son encouragement

Dédicaces

À mes très chers parents, qui m'ont soutenu tout en long de mon parcours d'études. Vos paroles et conseils m'ont dirigé vers le droit chemin. Votre amour et tendresse m'ont illuminé comme un soleil où j'ai puisé l'énergie nécessaire. Aucun mot ne saurait exprimer ma gratitude, mon amour et mon profond respect à vous deux. Que dieu puisse vous prêter longue vie, santé et bonheur.

À mes grands-parents paternels et maternels, qui ont cru en moi, vos soutiens et vos prières m'ont aidé à arriver jusqu'ici. À toi Mamie, tes conseils et tes paroles ont été pour moi une source d'inspiration.

À ma grande sœur Pines qui a été, du haut que je me souviens, un exemple à suivre.

À mes très chères petites sœurs, Ghada et Abir, vous m'avez motivé durant tout le long de mes études, et je souhaiterais que vous fassiez mieux que moi. À mes tentes qui m'ont soutenu dans mes études.

Aux doctorantes du laboratoire CUP qui ont toujours pris le temps de m'écouter et de me donner conseil.

À mes chères amies, Walid et Inès, ainsi que mon binôme Sofien.

Namira

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie cette thèse de mémoire :

À Mon très cher Père : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

À Ma tendre Mère : Tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

À mes chers frères : **Abdelkader, Ali**

À tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mon cursus et qui m'ont aidé, un grand merci à leurs soutient. Surtout à mes très chers amis

Faysal, feras, cheikh, Djimi, Îles, Nouer El Kouda, Zineb, Nouer El Achouak, Leila Amira, bolhya, lournil, ainsi que mon binôme namira

Enfin, on espère du fond du cœur que tout notre entourage, trouve ici un mot de reconnaissance. On espère aussi que l'effort déployé dans ce travail répond à vos attentes.

Sofiane

Sommaire

LISTE DE FIGURE

LISTE DE TABLEAU

INTRODUCTION GENERALE	1
I. POLLUTION DE L'EAU.....	3
<i>I.1 INTRODUCTION.....</i>	<i>3</i>
<i>I.2 NOTION DE POLLUTION DE L'EAU</i>	<i>3</i>
<i>I.3 LES SOURCES DE LA POLLUTION.....</i>	<i>3</i>
<i>I.4 LES TYPES DE POLLUANTS.....</i>	<i>4</i>
<i>I.5 CONCLUSION.....</i>	<i>5</i>
II. LES COLORANTS.....	6
<i>II.1. DEFINITION.....</i>	<i>6</i>
<i>II.2. GENERALITES.....</i>	<i>6</i>
<i>II.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS.....</i>	<i>7</i>
<i>II.3.1 Classification chimique</i>	<i>7</i>
<i>II.3.2 Classification tinctoriale</i>	<i>8</i>
<i>II.4 PROCEDES D'ELIMINATION DES COLORANTS</i>	<i>11</i>
<i>II.4.1. Procédés chimiques.....</i>	<i>11</i>
<i>II.4.2. Procédés physicochimiques.....</i>	<i>13</i>
<i>CONCLUSION.....</i>	<i>14</i>
III. LA BIOSORPTION.....	15
<i>III.1. INTRODUCTION.....</i>	<i>15</i>
<i>III.2 DEFINITION ET ORIGINES DES BIOSORBANTS</i>	<i>15</i>
<i>III.3. CLASSIFICATION DES BIOSORBANTS :</i>	<i>17</i>
<i>III.4. PROPRIETES DES BIOSORBANTS</i>	<i>18</i>
<i>III.5. MODIFICATION DES BIOSORBANTS.....</i>	<i>22</i>
IV. THEORIE SUR L'ADSORPTION	24
<i>IV.1. DEFINITION</i>	<i>24</i>
<i>IV.2. LES TYPES D'ADSORPTION</i>	<i>24</i>
<i>IV.3. PARAMETRE INFLUENÇANT L'ADSORPTION</i>	<i>25</i>
METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	28
<i>1-MATERIELS.....</i>	<i>28</i>
<i>1-2-APPAREILLAGES</i>	<i>29</i>
<i>1-3-PRODUITS UTILISES</i>	<i>29</i>
<i>2-1- PREPARATION DES ADSORBANTS.....</i>	<i>30</i>
<i>PREPARATION DU COMPOSITE POLYANILINE / C-SO₃H</i>	<i>31</i>
CONCLUSION GENERALE	34
RESUME.....	35
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	36

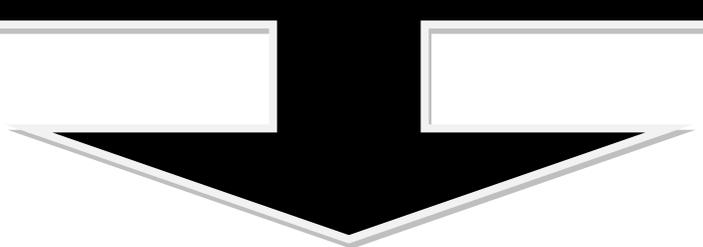
LISTE DE FIGURE

Figure 1: Structure d'une molécule de groupement azoïque	7
Figure 2: Structure chimiques des colorants anthraquinoniques	8
Figure 3: Structure chimiques des colorants indigoïdes	8
Figure 4: Structure de la lignine	16
Figure 5: Les modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure	23
Figure 6: Représentation schématique de la colonne a filtration	32

LISTE DE TABLEAU

Tableau 1:Groupements chromophores classés par intensité décroissanteII.4. Classification des colorants	6
Tableau 2:représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	9
Tableau 3:Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs	19
Tableau 4:Composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants.....	20

Introduction générale



Introduction générale

L'eau est la vie. Son rôle est fondamentale pour le développement des civilisations vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très menacée par les rejets industriels et urbains. Il est devenu nécessaire de trouver des solutions à faible coût permettant de limiter les risques associés à la pollution par les métaux lourds et les colorants.

Dans le cadre d'une politique de développement durable, L'élimination de ce genre de polluants a fait recours à la chimie des substances renouvelables. En effet, les bioadsorbants comme les biomasses, les déchets solides agricoles, les algues, les sols et les argiles ont fait l'objet d'une attention particulière dans ce domaine à cause de leur faible cout et leur large disponibilité ; ils ont montré une rentabilité prometteuse pour l'élimination des polluants.

Dans ce contexte, ce travail de mémoire s'est intéressé à l'élimination d'un polluant organique (le bleu de méthylène) et s'est focalisé sur le traitement chimique du cône de cyprès. Dans un deuxième temps, cette biomasse modifiée a été utilisé comme support (colonne de filtration) pour l'élimination du bleu de méthylène.

Ce mémoire comporte deux chapitres :

Le premier chapitre comporte quatre parties. La première partie présente la problématique environnementale de la pollution de l'eau. La deuxième partie de ce chapitre est une description des propriétés physico-chimiques des colorants et de leurs toxicités ainsi que les principales classes de colorants. La troisième partie est consacrée à la biosorption. L'étude de leurs compositions et leurs propriétés physico-chimiques est présentée. La quatrième partie est focalisée sur l'adsorption ainsi que les différents facteurs qui influencent le processus d'adsorption. Pour le second chapitre, une description de l'approche expérimentale est présentée.

Et enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.



CHAPITRE. I

I. POLLUTION DE L'EAU

I.1 Introduction

La pollution de l'eau est fondamentalement causée par forte industrialisation et d'un développement intensif de l'agriculture. La présence des rejets de polluants d'origine variable affectent directement l'équilibre des écosystèmes suite à la dégradation de la qualité des différents milieux de l'environnement (sol, eau, air). Ce chapitre est consacré à la description des différents types et sources de pollution de l'eau.

1.2 Notion de pollution de l'eau

Un polluant est défini comme étant une substance susceptible de pouvoir engendrer un impact sur l'environnement. La pollution est une modification défavorable du milieu naturel. A titre d'exemple, la pollution aquatique est une modification de sa qualité et de sa nature, cette modification rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines[1].

1.3 Les sources de la pollution

La pollution de l'eau peut provenir de plusieurs sources.

- **les sources urbaine**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les 3/4 des eaux usées. Néanmoins, ces eaux usées peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle. En outre, la décharge des eaux usées domestiques provenant des centres urbains et ruraux sans traitement préalable ou après un traitement insuffisant dans le milieu naturel ajoute un impact négatif sur la qualité des ressources d'eau [2].

- **Source industrielle**

Ils trouvent leur origine dans l'eau utilisé dans denombreuses industries tels que : les industries du textile et de la teinture (les industries les plus consommatrices de l'eau), l'industrie minière, sidérurgie...[3]. Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, ils peuvent ainsi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide,). [4].

- **Source agricole**

Le développement agricole durant ces dernières décennies a contribué fortement à la pollution des ressources d'eau.

En générale les engrais et les pesticides sont les principales sources de la pollution d'origine agricole.[4] La concentration des élevages conduit à un excédent de déjections animales qui enrichissent les cours d'eau et les nappes souterraines en composés azotés, induisant ainsi une source de pollution bactériologique.

- **Source naturelle**

Concerne l'eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci est riche en gaz carbonique CO_2 . Ce dernier étant soluble dans l'eau, il peut donner par la suite de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 responsable de l'acidification de l'eau. [4].

- **Source microbiologique**

La qualité microbiologique de l'eau dépend fortement des techniques de désinfection. Une mauvaise désinfection donne une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut engendrer des pathologies (surtout digestives)[5].

1.4 Les types de polluants

La pollution des sources en eau, est le résultat du rejet des eaux usées. Des estimations récentes ont montré que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égout, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et l'agriculture. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes[6].

- **polluants organiques**

Les polluants organiques représentent la première source de pollution des ressources en eaux, ils sont classés parmi les polluants les plus dangereux. En effet, Certaines substances organiques sont cancérigènes ou mutagènes. Ce genre de polluants sont issus des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) et également des rejets industriels. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires.

Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, et par suite elles perturbent la vie des micro-organismes.

- **Polluants inorganiques**

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, ils sont véhiculés par l'érosion ou le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée). Ils peuvent être aussi d'origine anthropique. Les métaux lourds se trouvent souvent dans l'environnement sous

forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.[7].

I.5 Conclusion

Les sources de pollution de l'eau sont classées en deux catégories :

1. Sources ponctuels : Industries, stations d'épuration.
2. Sources diffus : lessivages des infrastructures routières...

La lutte, contre cette pollution est très difficile, car ces polluants sont souvent invisibles et ont un effet toxique lors de leur infiltration dans le sol.

II. LES COLORANTS

II.1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est constitué en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène).

II.2. Généralités.

Les matières colorantes sont caractérisées par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 - 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores (systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition). La facilité de donner un électron par le groupement chromophore implique une intensification de la couleur [8]. Le tableau II-1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. Les groupements auxochromes peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. La coloration correspond aux transitions possibles entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. [9].

Groupements chromophores		Groupements autochromes	
Azo	-N=N-	Acétyle	-COCH ₃
Azoxy	-N=N-O-	Acide	-COOH
Azoamino	-N=N-NH	Acide sulfonique	-SO ₃ H
Nitroso	-N=O	Amido	-CONH ₂
Carbonyle	-C=C-	Amino	-NRR'
Ethenyle	-C=C-	Chloro	-Cl
Thio	-C=S	Hydroxyle	-OH
Nitro	-NO ₂	Méthoxyle	-OCH ₃
Azométhine	-C=NH	Cyano	-CN

Tableau 1: Groupements chromophores classés par intensité décroissante

II.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique, selon leur application au type de fibre et aussi suivant leur solubilité [10].

II.3.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Les classes chimiques les plus utilisées des colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines.

- **Colorants azoïques.**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement chromophore azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette classe de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan industriel, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [11,12]. Selon le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans préalable dans les effluents [11]. Ces composés organiques cancérogènes, très résistants à la biodégradation et réfractaires aux procédés de traitements habituellement. [13].

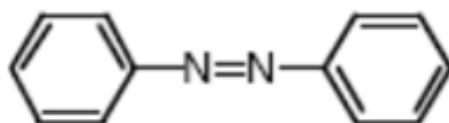


Figure 1: Structure d'une molécule de groupement azoïque

- **Colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques représentent 23% des colorants de synthèse. Le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau qui porte deux fonctions cétones. L'antraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction de substituants qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus [14-15].

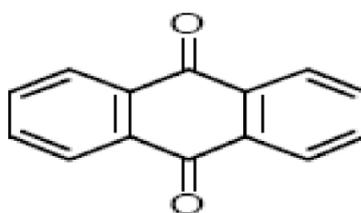


Figure 2: Structure chimiques des colorants anthraquinoniques

- **Les colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise. Ils sont utilisés comme colorant en textile, additifs en produits pharmaceutiques, en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicales [16,17].

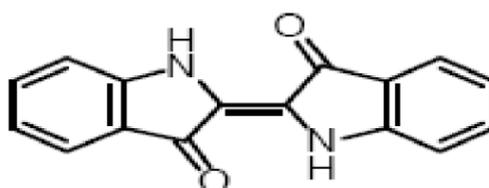


Figure 3: Structure chimiques des colorants indigoïdes

II.3.2 Classification tinctoriale

Cette classification nous renseigne sur la solubilité, affinité et sur la nature de la fixation du colorant. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les groupements auxochromes.

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles. Appliqués ; Dans les bains de teinture faiblement acides : Colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques : peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant
Dispersé	non hydrosolubles
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques : la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau : les colorants les plus anciens : plus complexe chimiquement

Tableau 2:représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

✓ **Toxicité des colorants :**

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. Les colorants diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme [18-19]. Cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïques [20,21-22]. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement tous liposolubles.

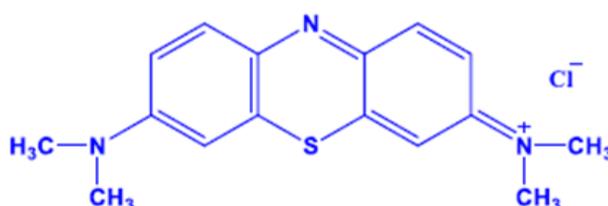
La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthylé, nitro et halogène [23-24]. En

revanche la présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonates (SO₃H) diminuent leur toxicité [25].

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques, asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leurs parts, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus. Ils entraînent l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérogènes [26-27].

Exemple de colorant acide (*Le Bleu de méthylène*)

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique appartenant à la famille des phénothiazines. Son nom dans la nomenclature systématique est Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino) phénazathionium. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C). Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique est représentée dans la figure suivante.



Il est utilisé dans divers domaines :

- Indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore,
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),
- Comme antiseptique en aquariophilie,
- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine. Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

- **Toxicité du bleu de méthylène**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [28], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [29].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [30]. L'exposition aigue à ce produit peut provoquer :

- ✓ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [31];
- ✓ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [32] et augmentation de la fréquence cardiaque
- ✓ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [33], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [34-35] La toxicité du bleu de méthylène envers les milieux aquatiques et plus précisément les algues et les petits crustacés

II.4 Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique :

II.4.1. Procédés chimiques

A. Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. En raison de leur mise en œuvre relativement facile, ces méthodes de traitement sont utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques. L'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [36].

L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque à la fonction amine des colorants et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, son utilisation donne les amines aromatiques et les organochlorés qui sont des composés cancérigènes, c'est pour cela qu'il est peu utilisé. [37]

L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [38].

Le peroxyde d'hydrogène

Son utilisation nécessite une activation préalable à cause de sa stabilité. Il est utilisé dans la plupart des procédés de traitement. [39] Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène dépendent de la nature de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

B. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent Les méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène [40].

Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton est tout simplement le peroxyde d'hydrogène activé par un sel ferreux. Il est adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques pour les microorganismes.

Procédés d'oxydation électrochimique avancée

Le traitement par électrochimie semble être plus intéressant, car le procédé fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas de réactifs chimiques [41].

Procédés d'oxydation photochimique avancée

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou

d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû à l'action des radicaux hydroxyles [42].

II.4.2. Procédés physicochimiques

- **La coagulation-précipitation**

Par l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} , cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation[43]. Le principe de la méthode est basée sur l'annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales en suspension et par suite leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) se fait au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou de coagulants organiques à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

- **Les techniques membranaires**

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, et de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane.

Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. L'ultrafiltration et la nanofiltration[44-45] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

- **L'échange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé par lequel un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions est applicable aux effluents contenant des colorants [46].

- **L'adsorption**

L'adsorption, est parmi les procédés les plus utilisés pour l'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Malheureusement, la plus part des adsorbants utilisés dans le traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent peu accessibles à grande échelle. Au cours des dernières décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché,

ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux a constitué un important sujet de recherche. Les recherches se sont alors orientés vers des procédés de traitement de faible cout et généralement disponibles. [47].

Conclusion

Cette étude montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, industrie chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture, 15 à 20 des colorants, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau.

III. LA BIOSORPTION

III.1. Introduction.

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [48].

L'adsorption est un procédé bien connu pour l'équilibre de séparation et est une méthode efficace pour des applications dans la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques pour sa flexibilité, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre [49-50]. Par conséquent, bien que plusieurs techniques de traitement des eaux existent comme la précipitation chimique, la filtration sur membrane, l'électrolyse, etc. le procédé d'adsorption est devenu assez attractif dans la dépollution des effluents chargés en polluants inorganiques ou organiques, du fait de la valorisation de matériaux naturels, assez abondants et pratiquement sans coût, s'en passant même l'adsorbant le plus connu qui est le charbon actif mais dont le coût est relativement élevé [51].

III.2 Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont formés par des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc.

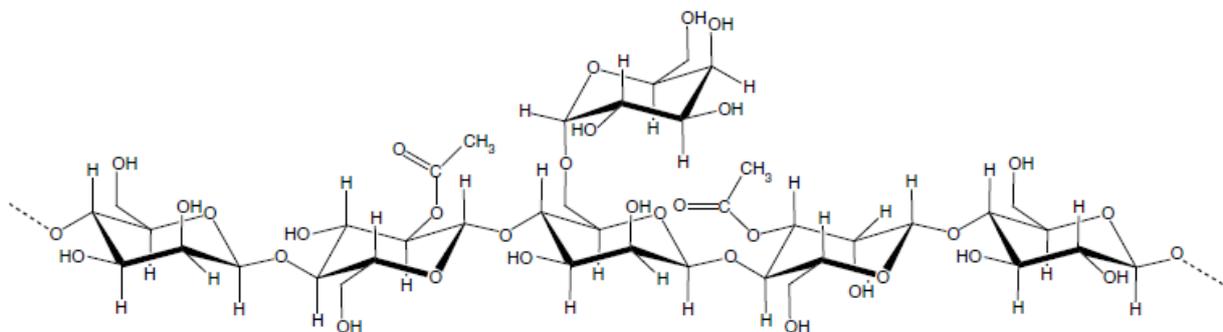


Figure III.1 Structure chimique de l'hémicellulose

Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche. L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en *tanin et en lignine*, tel que l'écorce et la sciure de bois.

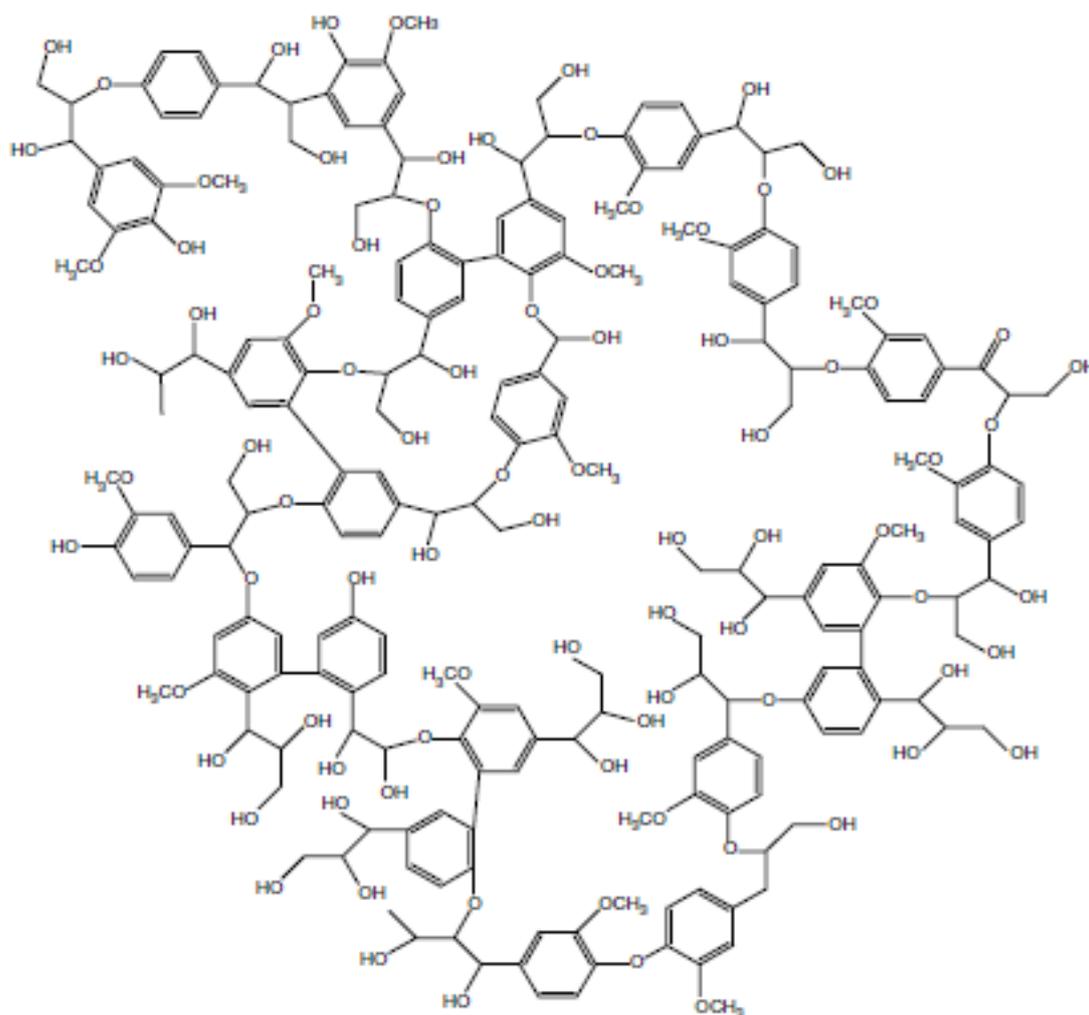


Figure 4: Structure de la lignine

Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants [52]; pour la fixation des ions métalliques les épiluchures de grenadier, le déchet de thé, la sciure de bois [53], des écorces d'ail [54], le marc de café [55], de papaye [56], des fibres marines [57].

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût et son rendement élevé.

Afin de contribuer au développement de nouveaux adsorbants ou à l'amélioration de ceux existants, la grande majorité des travaux de recherche considère les déchets agricoles qui présentent toujours un coût insignifiant [58-59].

En effet les sous-produits agricoles se composent généralement de lignine et de cellulose en tant que constituants principaux et peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de lignine, les groupes d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, carboxyliques, phénoliques et d'éther. Ces groupes ont la capacité dans une certaine mesure de lier les métaux lourds ou les colorants pour former des complexes.

III.3. Classification des biosorbants :

Il existe deux catégories de biosorbants : les biosorbants d'origine aquatique et les biosorbants en provenance de l'agro-industriel.

- ***Biosorbants d'origine aquatique.***

Les biosorbants d'origine aquatique représentent la biomasse faite d'espèces animales et végétales. Cette biomasse a une grande capacité d'adsorption qui a été prouvée par le biais de ses caractéristiques physico-chimiques [60].

- ***Biosorbants d'origine agro-industrielle.***

Ce sont des biosorbants d'origine végétale. Ce sont des matériaux riches en matière organiques dont les polyphénols qui, grâce à leurs groupements hydroxyles, leur accorde un grand rendement dans la rétention des polluants. Ces bioadsorbants représentent beaucoup d'avantages et des propriétés importantes. Ils sont abondants, renouvelables, biodégradables et peu coûteux. Ils contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. Parmi leurs propriétés physico-chimiques et biologiques on peut citer :

- non toxiques
- biocompatibles
- biodégradables

- polyfonctionnels
- ont une grande réactivité chimique (présence de nombreux sites chimiques)
- versatiles

Aussi ils possèdent des propriétés :

- D'adhésion
- De chélation et d'adsorption

III.4. Propriétés des biosorbants

- **Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et cm^3/g , respectivement. Le tableau III.1 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux.

Matériau	S_{BET} (m ² /g ⁻¹)	V _t (cm ³ /g) pore	ρ (kg/m ³)	Référence
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	-	[62]
Fibre de noix de coco	1.18*10 ²⁵	3.9	0.62	[63]
Peau des tiges du toumesol	1.6-3.9	-	-	[64]
Ecorce de pin	22-26	-	-	[65]
Ecorce de cyprès	11-18	-	-	[65]
Déchet de maïs	37-43	0.31-0.65	-	[64]
Noyau d olive	0.187	-	1.25	[66]
Enveloppe de blé	0.67	-	0.036	[67]
Enveloppe de riz	0.83	-	0.038	[67]
Ecorce de bois dur	25-32	-	-	[65]
Coquilles de graine	614.01	0.4722	-	[68]

Tableau 3: Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs

Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents [61].

- **Propriétés chimiques des biosorbants**

- a. **Composition élémentaire**

Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le tableau III.3. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus

élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Comme rapporté dans la littérature [62], l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grains au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

Matériau	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchet de maïs	46.1±0.04	6.1±0.04	-	1.2±0.02
Fibre de noix coco	45.95	5.79	42.84	0.30
Ecorce de bois dur	55.7	1.7	19.5	0.2
Vigne	49.01	6.17	42.77	1.93
Bagasse de canne de sucre	47	5.98	46.8	0.21
Coquilles de graine	36.62	5.78	49.501	1.625
Charbon actif	97.05	-	1.4	-
Charbon actif commercial	88.17	0.8	3.34	0.63
Ecorce de manioc	43.7	5.5	48.8	1.9
Système vasculaire de manioc	50.6	5.9	42.8	0.8
Moelle de manioc	51.3	5.9	42	0.8

Tableau 4: Composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants

b. Chimie de surface

Le tableau III.2. Montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons des biosorbants considérés présentent toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP). L'existence des complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que

les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, donne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromène induit un caractère basique [63].

Selon leurs natures et leurs concentrations, ces fonctions de surface peuvent influencer sur la capacité d'adsorption ainsi que sur le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant.

La méthode de Boehm, qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctionsoxygénés acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique. Parallèlement, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui est une méthode qualitative, utilisée par plusieurs auteurs [64-65], permet l'identification des groupements fonctionnels de surface. A l'inverse de la méthode de Boehm, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les liaisons chimiques existant entre les différents éléments constitutifs des matériaux.

c. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes. L'intérêt de ces composés vient du fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que pour les propriétés d'adsorption des biosorbants. Le terme *biomasse* (de grecque, bio, la vie + maza ou la masse) se rapporte à plusieurs matériaux comme le bois, les récoltes boisées de recyclage, les déchets agricoles, le recyclage d'espèce herbacée, les résidus industriels, les déchets de papier, les déchets solides municipaux, la sciure de bois, les bio solides, les herbes, les déchets issus de transformations des produits alimentaires, les plantes aquatiques, les déchets des animaux, d'algues, etc. Les plus grandes catégories d'hydrate de carbone qui sont prépondérants dans la composition de ces biomasses sont la cellulose et les hémicelluloses. [66]

III.5. Modification des biosorbants

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs travaux ont examiné les possibilités de modification de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques [66].

- **Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques**

La modification des biosorbants par pyrolyse comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication des charbons actifs commerciaux. Elle permet l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface.

- **Modification par traitements chimiques**

Les principaux traitements chimiques permettent de stabiliser les biosorbants, tout en améliorant leur capacité d'adsorption. Parmi ces traitements, la réticulation et la protonation sont souvent mentionnées dans la littérature. La réticulation d'un biosorbant consiste en une transformation de ses chaînes de biopolymère en polymère tridimensionnel par la création de liaisons transversales intermoléculaires. Beaucoup de travaux assez récents relatifs à la modification des biosorbants ont recouru à la réticulation en milieu acide. [67-68]

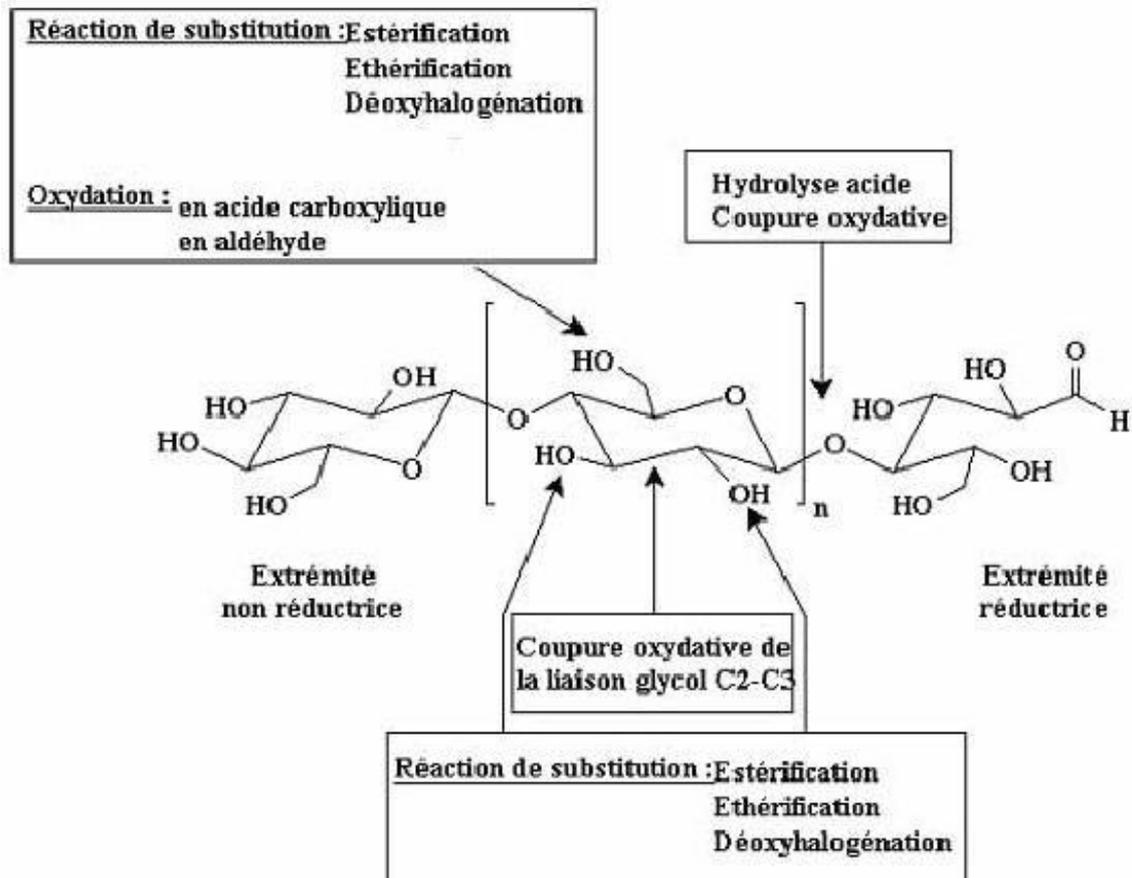


Figure 5: Les modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure

Par ailleurs, d'autres traitements chimiques consistent à mettre les biosorbants en contact avec des solutions acides et/ou basiques. Selon le matériau, ces traitements peuvent soit libérer certains sites d'adsorption, préalablement obstrués par des cations échangeables se trouvant au niveau de la surface utile soit favoriser l'élimination, la création ou le renforcement de certaines fonctions de surface [66].

D'autres travaux ont focalisé sur la modification de la teneur mécanique, la capacité d'adsorption et la sélectivité des biosorbants au moyen de traitements chimiques.

IV. Théorie sur L'Adsorption

IV.1. Définition:

C'est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Il s'agit d'un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement (colorants, métaux...). Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [67]

IV.2. LES TYPES D'ADSORPTION

- **L'adsorption chimique (ou chimisorption)**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [68].

- **L'adsorption physique (ou physisorption)**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [69]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou

Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [70]. La physisorption est rapide et réversible.

Avec, q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹)

C_0 : concentration initiale (mg.L-1)

C_e : concentrations à l'équilibre (mg.L-1)

V : volume de l'adsorbant (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q_e) en fonction de (C_e) [71].

Le taux de fixation (adsorption) du colorant sur l'adsorbant est calculé par la formule suivante :

$$P\% = (A_0 - A_t).100/A_0 \quad (2)$$

$P\%$: Le taux de fixation du colorant sur le matériau.

A_0 : Concentration initiale.

A_t : Concentration de colorant après fixation au temps t .

IV.3. Paramètre influençant l'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption d'une substance sur un support sont :

- **La surface spécifique :**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

- **Le pH :**

Est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Le pH de la solution influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale du sorbant : une meilleure sorption est obtenue lorsque, cette charge globale de signe opposé à l'ion du colorant, est importante. Par ailleurs, l'ionisation du colorant peut aussi être partielle et donc dépendante du pH de la solution.

- **La polarité :**

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

- **La nature de l'adsorbant :**

Tout produit présent dans la solution a d'autant plus de chances d'être fixé à la surface du sorbant, qu'il a moins d'affinité pour le solvant (solubilité moindre). Les chances de fixation

augmentent avec le temps de contact de même qu'avec la concentration initiale du soluté. Par contre, une taille importante du sorbat peut être un handicap dans son avancement vers des cavités de taille restreinte. Dans le cas où plusieurs sorbats sont présents, il est logique de s'attendre à une compétition. Par ailleurs, les fonctions chimiques présentes sur le soluté interagissent avec celles du sorbant pour améliorer ou inhiber la fixation.

- **La nature de l'adsorbant :**

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel [72-73], mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple, des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

- **Vitesse d'agitation**

L'agitation de la solution permet de véhiculer le colorant vers la surface sorbante, par contre une agitation excessive ne laisserait pas le temps suffisant aux interactions entre sorbable (colorant) et sorbant.



CHAPITRE .II

Ce chapitre est destiné à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur des supports naturels de polluants organiques (le bleu de méthylène) contenues dans l'eau. Comme mentionné auparavant, une description du support utilisé pour l'élimination ainsi que la méthode de traitement chimique appliquée sur ce dernier est présentées

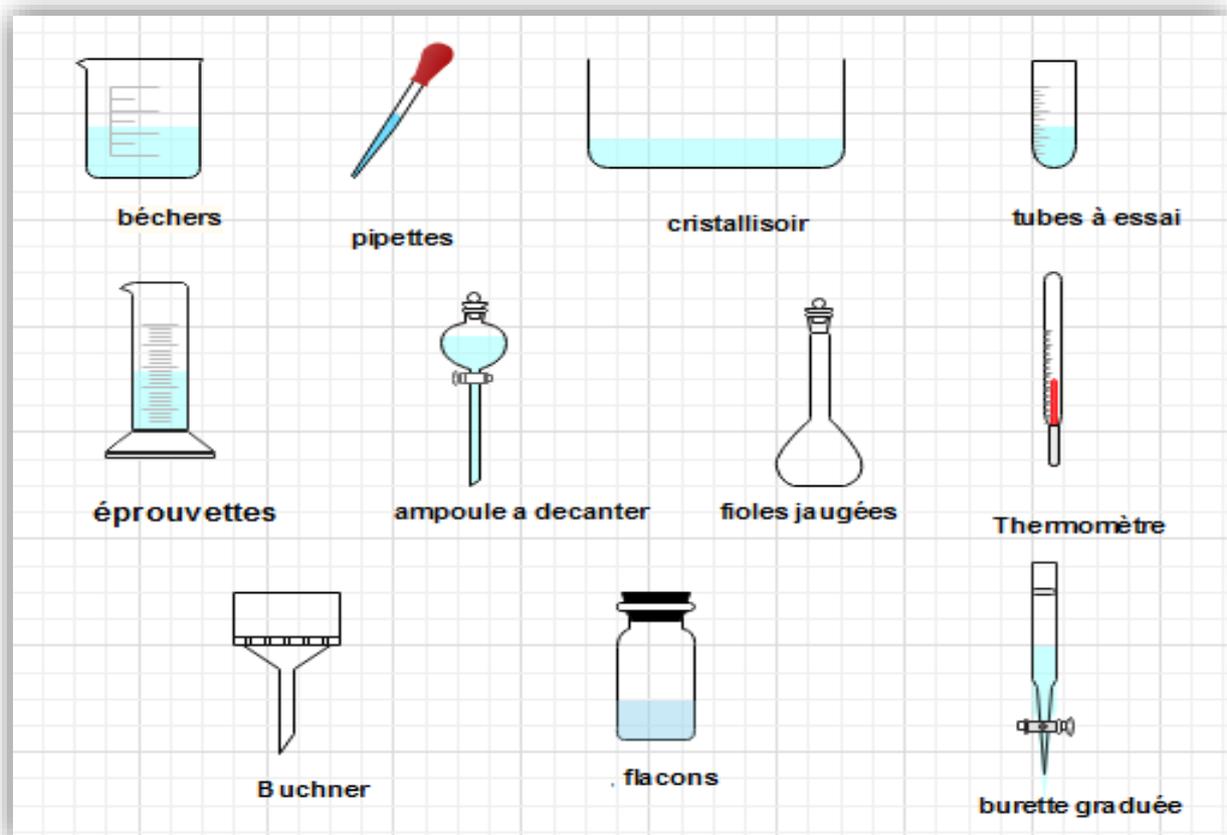
Méthodologie expérimentale

- **Principe**

Dans le but de la valorisation des déchets agricoles, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour l'élimination du bleu de méthylène, a été test. Cette étude repose sur la proposition d'un support naturel (les cones de cyprès). Ce dernier a été utilisé dans l'adsorption du colorant bleu de méthylène après avoir subi un chimiqus. Ceci a aussi permis d'examiner l'effet de ce traitement sur la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux.

1-Materiels

1-1-Petit matériel



1-2-Appareillages

- **Le spectrophotomètre UV-Visible**

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Optizen V 1412 " piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

- **Autres appareillages**

1. Centrifugeuse
2. Agitateur magnétique chauffant, de marque Ika, laboratechnik, modèle D79219 ;
3. Étuve marque Haier HRDP-modèle 150AB ;

1-3-Produits utilisés

1. Acide chlorhydrique HCl 1M ; obtenue comme suit : 8.26 ml d'HCL mesurer avec pipette graduer de 10 ml et sa pro-pipette, mise dans une fiole jaugée de 100 ml, et finir le reste du volume avec de l'eau distillée jusqu'au très de jauge.
2. Aniline pure, aminobenzène, phénylamine ou benzèneamine, de formule chimique $C_6H_5NH_2$.
3. Persulfate d'ammonium APS de formule chimique $(NH_4)_2 S_2O_8$.
4. Acide sulfurique H_2SO_4 concentrée à 98%.
5. Eau distillée.
6. Cônes de cyprès, laver, découper, sécher à l'étuve une bonne heure.
7. Le chlorure de fer(III), chlorure ferrique ou perchlorure de fer, de formule chimique $FeCl_3$ à 1M ; obtenue comme suit : peser 2.7 g de $FeCl_3$, la mettre dans un Becher de 50ml, lui ajouter 10ml d'eau distillée et un barreau magnétique, avant de tous mettre sous agitation jusqu'à dissolution.
8. Le chlorure de fer(II) ou chlorure ferreux, de formule chimique $FeCl_2$ à 2M ; obtenue comme suit : peser 2.5 g de $FeCl_2$, la mettre dans un Becher de 50ml, lui ajouter 10ml d'eau distillée et un barreau magnétique, avant de tous mettre sous agitation jusqu'à dissolution.

9. Bleu de méthylène ; C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau, sous forme d'une poudre vert foncé, il est incolore à l'état réduit, mais bleu à l'état oxydé.

Nom selon UIPAC	chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium
formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
masse molaire	319,852 g/mol
Solubilité	40 g/L
Point de fusion	se décompose par chauffage au-delà de 190 °C.

2-Méthodes

2-1- Préparation des adsorbants

- Préparation de la C-SO₃H



Cyprès (*Cupressus sempervirens*), Ce grand arbre du climat méditerranéen aux fruits (les cônes), qui peuvent sentir la citronnelle ou la résine lorsqu'on les froisse, a fait l'objet de notre expérience.

➤ Purification des cônes de cyprès

Les cônes ont été lavés abondamment à l'eau, découpé puis sécher à l'étuve à 90°C pendant presque une heure.

➤ Préparation du charbon actif sulfoné

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait avec coût d'activation moindre. En

plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique

Pour notre pays, il est très important de penser à valoriser ces résidus de l'agriculture pour préparer des charbons actifs très utiles dans le traitement des eaux. Un montage à reflux a été préparé quelques minutes au paravent, avant de procéder à la peser de 10 g de cônes de cyprès ont été introduites dans 100ml d'acide sulfurique concentré, le mélange, et finaliser par un chauffage à plus ou moins 300°C, jusqu'à sulfonation totale.

Pour stopper la réaction, le ballon a été mis dans un cristalliseur plein d'eau froide. Ensuite, le produit a été lavé à l'eau distillée (pour éliminer l'excès de H₂SO₄). Le produit final est filtré puis séché à 90°C pendant une nuit. On a ainsi récupéré 4.92g de produit sulfoné (C-SO₃H.)

Préparation du composite polyaniline / C-SO₃H

0.3 g de C-SO₃H a été introduite dans 50 ml d'une solution d'HCl et maintenue sous agitation pendant 2 h. On ajoute ensuite au mélange 1 ml d'aniline solubilisé dans 50 ml de HCl 1M. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 mn ; enfin on ajoute solution d'APS. Après 30 min d'agitation, un lavage et une filtration sous vide puis un séchage à l'étuve à 90°C durant une nuit viennent finaliser la manipulation. On récupère une masse de 0.43g de Pani / C-SO₃H.

4. Adsorption du colorant le bleu de méthylène

- **Préparation de la solution de colorant**

Pour étudier l'influence des différents paramètres sur l'adsorption nous avons préparé une solution mère de colorant de concentration 4-10 g /l par dissolution de 2g de colorant dans 300 ml d'eau distillée. La solution de colorant est conservée à l'abri de la lumière.

Des solutions diluées et à différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.

- **Préparation d'une colonne à filtration simple**

La filtration lente est une méthode d'épuration biologique qui consiste à faire passer l'eau à traiter à travers un lit de matériau filtrant. Le matériau filtrant le plus approprié est le sable. Au cours de ce passage, la qualité de l'eau s'améliore considérablement par l'élimination de matières en suspension.

Ainsi une colonne à filtration a été préparée comme suit :

Dans une colonne à filtration nous avons introduit un bout de coton neutre au fond, puis un mélange de sable et de C-SO₃H préparer quelques temps à l'avance, enfin encore un bout de coton neutre pour finir par déverser une solution de bleu de méthylène à tester.

L'élimination du colorant a été suivie par UV visible

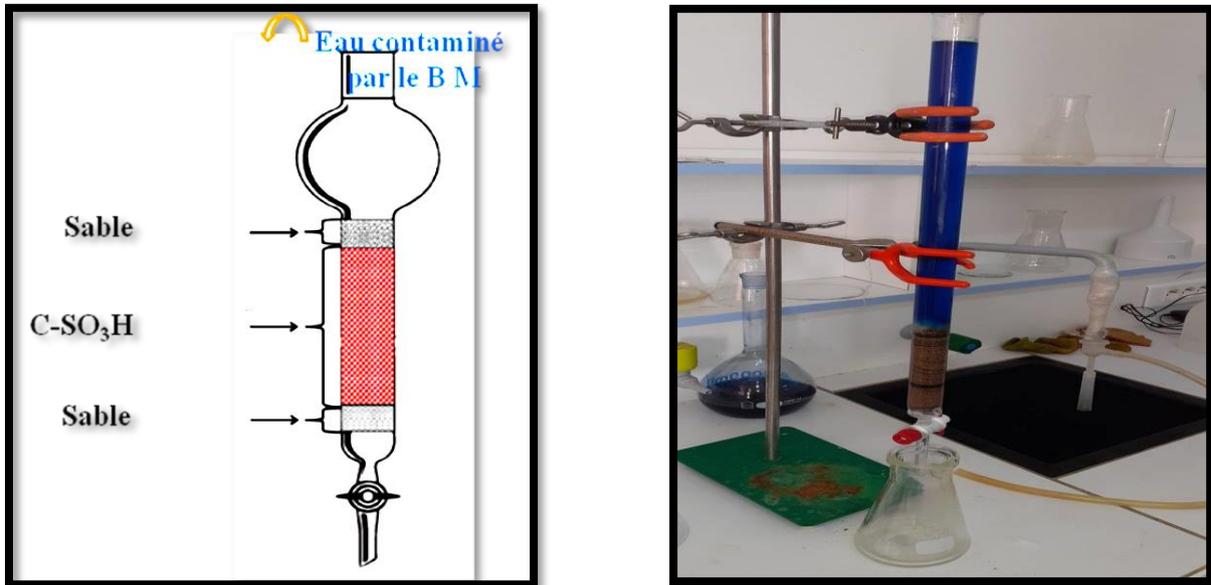
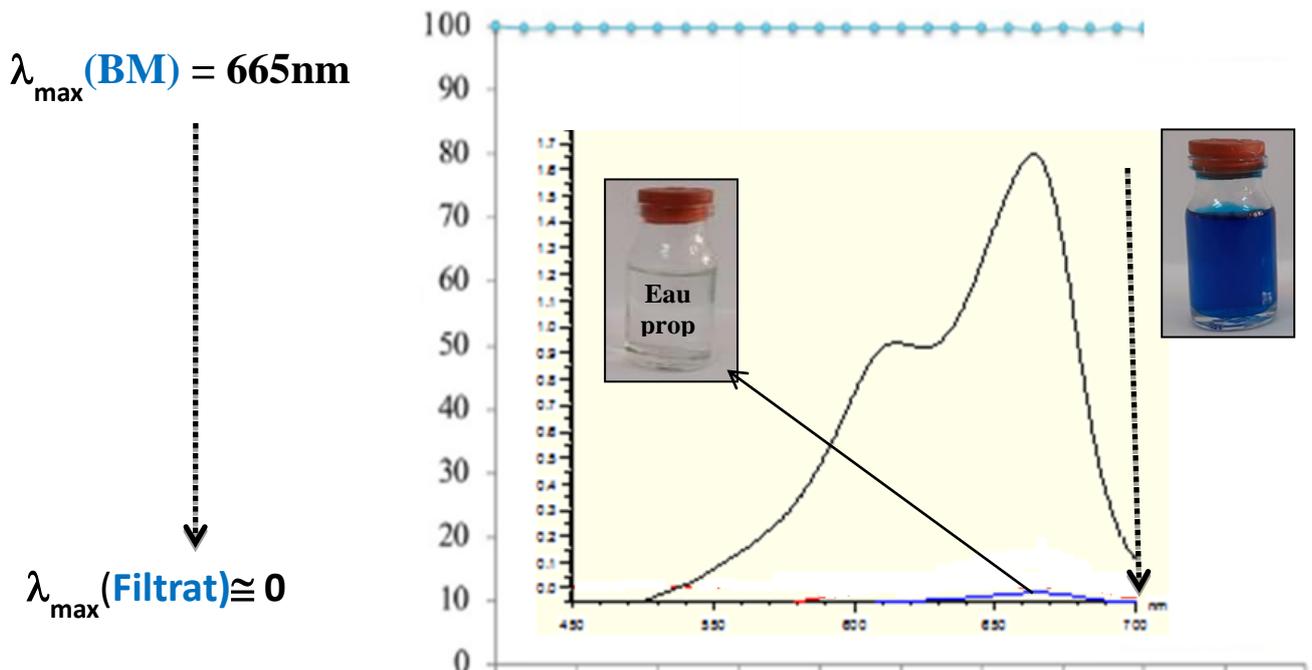


Figure 6: Représentation schématique de la colonne à filtration

La qualité de l'eau purifiée a été suivie par spectroscopie UV.



D'après le spectre, on peut voir clairement que l'intensité de la bande caractérisant le bleu de méthylène a diminué considérablement et que le taux de purification était de l'ordre de 99% ; d'où l'efficacité du matériau utilisé.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce mémoire est l'étude de l'utilisation des cônes de cyprès pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques (colorants : bleu de méthylène), dans le cadre d'une démarche relative à l'utilisation de la biomasse dans le domaine de traitement des eaux usées. Les cônes de cyprès utilisés constituent une biomasse largement disponible en Algérie. Cette opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation des polluants organiques par ce matériau en solution aqueuse.

A la lumière des résultats, il apparaît que les propriétés des cônes de cyprès sont sensiblement affectées par l'activation chimique. Parmi les résultats remarquables, c'est le renforcement des groupements fonctionnels carboxyles en traitant les cônes chimiquement par l'acide sulfurique, et la création des groupements SO_3^- parallèlement à l'élimination des groupements phénols (OH) et la création des fonctions basiques. Les résultats obtenus de l'étude de la rétention du bleu de méthylène ont montré que la rétention de le taux d'élimination de la matière polluante est compris entre 95-98 % dans les premières 10 minutes.

Cette étude confirme les propriétés remarquables du cône de cyprès à adsorber les colorantscationiques.

Sur le plan des perspectives, ce travail pourra être complété dans deux directions, l'optimisation des modifications chimiques et la caractérisation fine des modifications induites par voie chimique.

Résumé

L'objectif de cette étude est de déterminer le pouvoir adsorbant des connes de cyprès associé à la poly aniline pour éliminer un colorant cationique, le bleu de méthylène en milieux aqueux. L'influence de certains paramètres sur l'adsorption du colorant sur nos supports solides, à savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, l'effet du pH de la solution, la concentration initiale du BM, et l'effet de la température.

Le comportement d'adsorption de ce colorant a été étudié par UV visible. Les connes de cyprès associées à la poly aniline utilisées s'avèrent efficaces dans l'élimination des colorants cationiques et pourraient être des matériaux alternatifs intéressants.

Mots clés : Adsorption, bleu de méthylène, UV visible.

Abstract

The objective of this study is to determine the adsorbant power of cypress cones associated with poly aniline to eliminate a cationic dye, methylene blue in watery environments. The influence of certain parameters on the dye adsorption on our solid media, namely the adsorbant-adsorbate contact time, the pH effect of the solution, the initial concentration of BM, and the effect of temperature.

The adsorption behavior of this dye was studied by visible UV. The cypress cones associated with poly aniline used proves effective in the elimination of cationic dyes and could be interesting alternative materials.

Keywords: Adsorption, methylene blue, visible UV.

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو تحديد قوة الامتصاص لأقراص السرو المرتبطة بالبولي أنيلين للتخلص من الصبغة الكاتيونية ، المثلين الأزرق في الوسط المائي. تأثير بعض المعلمات على امتصاص الصبغة على دعائمنا الصلبة ، أي وقت التلامس بين الممتازات ، وتأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول ، والتركيز الأولي لـ BM ، وتأثير درجة الحرارة.

تمت دراسة سلوك الامتزاز لهذه الصبغة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية المرئية. أثبتت وصلات السرو المرتبطة بـ poly aniline المستخدم فعاليتها في إزالة الأصباغ الموجبة ويمكن أن تكون مواد بديلة مثيرة للاهتمام.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، المثلين الأزرق ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية

Références bibliographique.

- [1] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [2] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 629–641.
- [4] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [5] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris (2007).
- [6] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356.
- [7] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [8] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [9] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155.
- [10] N.P. Cheremisinoff. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [11] S.A. Avlonitis, I. Poullos, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221 (2008) 259–267.
- [12] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366, (2006), 409-426.
- [13] M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing; Principles, Processes and Types of Dyes*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011, pp. 3–7 (Series in Textiles:

- Number 116, Part 1). [5] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 2099–2132.
- [14] T. Lazar, *Color chemistry: Synthesis properties and applications of organic dyes and pigments*, 3rd revised edition, *Color Res. Appl.* 30 (2005) 313–314, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/col.20132>.
- [15] H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Weinheim, New York, 2003.
- [16] M.C. Costa, F.S. Mota, A.B.D. Santos, G.L.F. Mendonça, R.F. Nascimento, Effect of dye structure and redox mediators on anaerobic azo and anthraquinone dye reduction, *Quim. Nova* 35 (3) (2012) 482–486.
- [17] Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V.V. (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering Process Technology* 5, 182 – 199
- [18] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [19] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 140 (2001) 87-92.
- [20] M. Stolte, M. Vieth, *ActaEndosc.* 31 (2) (2001) 125–130.
- [21] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, *Am. J. Obstet. Gynecol.* 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [22] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43 (1991) 109–142.
- [23] Shore G. *Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants* BTTG- Shirley society of dyers and colourists Manchester, Angleterre, (1990).
- [24] IARC (International Agency for research on cancer), *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human* 29 (1982) Lyon, France.
- [24] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) (1982) 101-243.
- [25] M.A. Brown, S.C. Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405- 414.
- [26] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, *Mutation Research* 465 (2000) 11-26.
- [27] EPA, *Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3*, may 1998.
- [28] Wainwright, M. (2005). The development of phenothiazinium photosensitisers. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 2, 263—272.
- [29] Oz, M., Lorke, D.E., Petroianu, G.A. (2009). Methylene blue and Alzheimer's disease. *Biochemical Pharmacology* 78, 927–932.

- [30] J.J. Le frère. « Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire ». JhonLibbeyEurotext,2000.
- [31] P. Barriot, V. Danel. « Intoxications aiguës en réanimation ». Groupe liaisons S.A. 2ème édition, 1999.
- [32] M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad. « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review ». *Journal of Hazardous Materials* 177, 2010, P 70–80.
- [33] L. W. Low, T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari. « Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials ». *Separation Science and Technology* 48, 2013, P 1688-1698.
- [34] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman. « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste ». *Journal of Hazardous Materials* 164, 2009, P 53–60.
- [35] M.S.U. Rahman, J.I. Han. « Biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass ». *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2012.
- [36] S. Barclay, C. Buckley, *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [37] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments* 54 (2002) 67-78.
- [38] Crini G., Badot P. M., « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ». *Revue*, pp. 15-62 (2007).
- [39] Ozcan A., Şahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A., “Degradation of picloram by the electro-Fenton process”. *J. Hazard. Mater.* 153 (1-2), 718-727, (2008).
- [40] J. C. Imon, B. Dauby, S. Nonet, « Evaluation de l’efficacité de l’oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) », *Revue Scientifique des ISILF* n°22, (2008).
- [43] Colin Lafleur, Julien Fortier, Lynda Kharoune, Mourad Kharoune, « Évaluation d’un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l’enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », *Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l’industrie maricoleinc)*, Février (2008).
- [44] Jean-Marc Berland et Catherine Juery, « Les procédés membranaires pour le traitement de l’eau, Documentation Technique (FNDAE), N°14, Décembre (2002).
- [45] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative », *Bioresource Technology*, vol. 77, pp. 247-255 (2001).

- [46] Chua T. G., Jumasiah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y., “Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview”, *Desalination*, vol. 175, pp. 305-316 (2005).
- [47] SbahElbariji, Maria Elamine, HabibaEljazouli, Hassan Kabli, Abdellah Lacherai, Abdallah Albourine, « Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels » *C.R.chimie* 9, pages 1314 -1321, octobre (2006).
- [48] Kaushik, P., Malik, A., Fungal dye decolourization: recent advances and future potential. *Environ Int* 35:127-41 (2009).
- [49] Srinivasan, A., Viraraghavan, T., Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *J Environ Manag* 91:1915-29 (2010).
- [50] Edeline, F., *L'épuration physico-chimique des eaux* Editions CEBEDOC spril, 1992.
- [51] Freundlich, H., *Colloid and capillary chemistry*, Ed. Méthuen London, 1926.
- [52] Dégremont, *Memento technique de l'eau*. 9ème Edition (1989).
- [53]- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separ.Purif.Method*.29, 189-232 (2000).
- [54] Ofomaja, A.E., Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, *Chemical Engineering Journal* Volume 126, Issue 1, Pages 35-43 (2007).
- [55] Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Malli, D., Prasad, B., Mishra, I.M., Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf. A Physicochem.Eng. Asp.* 27, 89-104 (2006)
- [56] Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. *J. Hazard. Mater.*, B119, 117-124 (2005).
- [57] D. Elliott, P. Biller, A. Ross, A. J. Schmidt and S. B. Jones, *Bioresour. Technol.*, 2015, 178, 147–156.
- [58] I. S. Goldstein, *Organic chemicals from biomass*, CRC Press, 2018.
- [59] A. Raheem, W. W. Azlina, Y. T. Yap, M. K. Danquah and R. Harun, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2015, 49, 990–999.
- [60] N. A. Mostafa, A. A. Farag, H. M. Abo-dief and A. M. Tayeb, *Arabian J. Chem.*, 2018, 11, 546–553.
- [61] A. Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A. Hussein, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, *Energy Edu. Sci. Technol.* 19, 69– 86 (2007).

- [62] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions", *Carbon*, vol. 42, pp. 3057-3069 (2004).
- [63] D. K. Singh, S. Mohan, V. Kumar and S. H. Hasan, *RSC Adv* 2016, 6, 1218–1230.
- [64] María P. Elizalde-González, W. Geyer, María R.G. Guevara-Villa, J. Mattusch, Alejandra A. Pelàez-Cid, R. Wennrich, Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278, 89–97 (2006).
- [65] Am Jang, Youngwoo Seo, Paul L. Bishop, The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch, *Environmental Pollution* 133, 117–127 (2005).
- [66] *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes* Callum A.S. Hill 2006 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-470-02172-1
- [67] Ishaq M, Javed F, Amad I, Ullah H, Hadi F, Sultan S. Adsorption of Crystal Violet dye from aqueous solutions onto low-cost untreated and NaOH treated almond shell. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 2016;35:97–106.
- [68] Manna S, Roy D, Saha P, Gopakumar D, Thomas S. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. *Process Safety and Environmental Protection* 2017;107:346–56.
- [69] Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAWA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 2011;280:1–13.
- [70] Fayoud N, Alami Younssi S, Tahiri S, Albizane A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *Journal of Materials and Environmental Science* 2015;6:3295–306.
- [71] Shakoor S, Nasar A. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2016;66:154–63.
- [72] Belhaine A, Ghezzar MR, Abdelmalek F, Tayebi K, Ghomari A, Addou A. Removal of methylene blue dye from water by a spent bleaching earth biosorbent. *Water Science and Technology* 2016;74:2534–40.
- [73] Xu X, Zhao J, Bai S, Mo R, Yang Y, Liu W, et al. Preparation of novel Ti-based MnOx electrodes by spraying method for electrochemical oxidation of Acid Red B. *Water Science & Technology*