

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de technologie

Département de génie des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Intitulé du mémoire

**ADSORPTION DES COLORANTS CATIONIQUES ET
ANIONIQUES SUR UN BIOADSORBANT A BASE DE
ROSMARINUS OFFICINALIS**

Réalisé par :

M^{me} CHANANAE NEDJOUA

Encadré par :

M^f Z. BENMAAMAR.

Année universitaire 2017-2018

ملخص

تتناول هذه الدراسة تطبيق الادمصاص لمعالجة الصبغة الكاتيونية (ميثيلين أزرق) و الأنيونية (سيبسات أزرق) بواسطة نبات متاح على نطاق واسع وهو Rosmarinus officinalis ، هذا النبات معروف جيدا في المجال الصيدلاني ولكن ليس في المجال البيئي. من هذا الأخير، تم إعداد المواد الغنية بالكربون التي يتم تنشيطها كيميائيا بواسطة العوامل التالية (KOH ، ZnCl₂ و H₃PO₄).

تمت دراسة تأثير عوامل مختلفة مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة والتركيز وسرعة التحريك والكتلة وزمن الاتصال. الدعامات الممتزلة بتقدير pH_{pzc} ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء من فورييه (FTIR) و Diffractionmeter (XRD).

يصف نموذج الترتيب الثاني الزائف بشكل صحيح حركية الادمصاص من أجل نموذج الايزوترم تم استخدام نموذج Langmuir و Freundlich .

الكلمات المفتاحية: Rosmarinus officinalis ، الادمصاص ، صبغة كاتيونية (ميثيلين أزرق) ، صبغ أنيونية (سيبسات أزرق)

Résumé

Cette étude porte sur l'application de l'adsorption pour le traitement de colorant cationique (bleu de méthylène) et anionique (bleu de cibacete) par une plante largement disponible qui est Rosmarinus officinalis, cette plante est très connue au domaine pharmaceutique mais non pas au domaine environnemental. A partir de ce dernier on a préparé des matériaux riches en carbone qui est activés chimiquement par différents agents (KOH ; ZnCl₂ et H₃PO₄).

On a étudiés l'influence des différents paramètres tels que la température, le pH, la concentration, la vitesse d'agitation, la masse et le temps de contact. Les supports adsorbants ont été caractérisés par détermination de pH_{pzc}, Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et Diffractomètre Rayons X (DRX).

Le modèle pseudo seconde ordre décrit correctement les cinétiques d'adsorption. Afin de modéliser les isothermes d'adsorption le modèle de Langmuir et Freundlich ont été utilisé.

Mots-clés : Rosmarinus officinalis, adsorption, colorant cationique (bleu de méthylène), colorant anionique (bleu cibacete)

Abstract

This study concerns the application of adsorption for the treatment of cationic dye (methylene blue) and anionic (cibacete blue) by a widely available plant, which is *Rosmarinus officinalis*, this plant is well known in the pharmaceutical field but not to the environmental field. From the latter, materials rich in carbon have been prepared which are chemically activated by different agents (KOH, ZnCl₂ and H₃PO₄).

The influence of different parameters such as temperature, pH, concentration, stirring speed, mass and contact time has been studied. The adsorbent supports were characterized by determination of pH_{pzc} , Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffractometer (XRD).

The pseudo second order model correctly describes adsorption kinetics. In order to model the adsorption isotherms the Langmuir and Freundlich model were used

Keywords: *Rosmarinus officinalis*, adsorption, cationic dye (methylene blue), anionic dye (cibacete blue)

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

CHAPITRE I. L'ADSORPTION.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition et description générale de l'adsorption.....	3
I.3. Paramètres influant sur l'adsorption.....	4
I.4. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?	4
I.5. Type d'adsorption [3]	5
I.5.1. Physisorption [4].....	5
I.5.2. Chimisorption	5
I.5.3. Application.....	6
I.6. Description du mécanisme d'adsorption.....	6
I.7. Équilibre d'adsorption sur un solide.....	7
I.7.1. Cinétique d'adsorption	7
I.7.2. Les modèles cinétiques d'adsorption	7
I.7.3. Isotherme d'adsorption	8
I.7.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	9
CHAPITRE II. PRESENTATION DE L'ESPECE ETUDIEE <i>Rosmarinus Offcinalis</i> ..	12
II.1. Définition	12
II.2. Caractéristique botanique.....	12
II.3. Habitat.....	13
II.4. Utilisation.....	13
II.5. Propriétés du <i>Romarin</i>	13
II.6. Composition biochimique du <i>Romarin</i>	16
CHAPITRE III.LES COLORANTS.....	17
III.1. Historique des colorants.....	17
III.2. Classification des colorants.....	18
III.2.1. Calcification selon la constitution chimique.....	19
III.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux	21

III.3.1.	Bio-Accumulation.....	21
III.3.2.	Toxicité des colorants	22
III.4.	Législation sur l'environnement.....	23
III.5.	Procédés de traitement des colorants	24
III.5.1.	Méthodes physiques.....	25
III.5.2.	Méthodes chimiques	26
III.5.3.	Méthodes biologiques	27
CHAPITRE IV. MATERIELS ET METHODES		29
IV.1.	Introduction.....	29
IV.2.	Produits et appareillages	29
IV.2.1.	Produits chimiques.....	29
IV.2.2.	Appareillages	29
IV.3.	Méthodologie utilisées dans la préparation du charbon actif a base : <i>rosmarinus officinalis</i>	30
IV.3.1.	Échantillonnage et lavage	30
IV.3.2.	Préparation des bios adsorbants par activation chimique	30
IV.3.3.	Méthodologie utilisées dans la caractérisation de <i>Rosmarinus officinalis</i>	33
IV.4.	Méthodologie d'analyse du colorant etudie : bleu de méthylène et le bleu de cibacete	34
IV.4.1.	Présentation du colorant.....	34
IV.5.	Étude de la bio dsorption du colorant	34
IV.5.1.	Variation du pH.....	34
IV.5.2.	Variation de la masse de bio dsorbant	35
IV.5.3.	Variation de la concentration du polluant.....	35
IV.5.4.	Effet de la température.....	35
IV.5.5.	Effet de la vitesse d'agitation.....	35
IV.5.6.	Effet du temps de contact sur la capacité de bio adsorption des colorants	36
CHAPITRE V. RESULTATS ET DISCUSSION.....		38
V.1.	Résultats de l'élimination du colorant	38
V.1.1.	Caractérisation physicochimique des bios adsorbants	38
V.1.2.	Test de relargage	39

V.1.3.	Analyse fonctionnelle par (FTIR).....	40
V.1.4.	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	43
V.2.	Application de la bio adsorption	44
V.2.1.	Détermination de la courbe d'étalonnage	44
V.2.2.	Étude de l'influence de certains paramètres	45
V.2.3.	Isotherme de bio adsorption.....	51
V.2.4.	Modélisation de la bio adsorption du BM.....	53
V.3.	Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants (BM et de BC).....	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III-1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	18
Tableau III-2 Limites réglementaires des rejets d'eaux résiduaires en Tunisie	23
Tableau III-3 Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [40].....	24
Tableau IV-1 Les caractéristiques principales des colorants utilisés.....	34
Tableau V-1 Les valeurs des points isoélectriques.....	39
Tableau V-2 Les valeurs de PH pour les charbons actifs, brutes et activés.....	39
Tableau V-3 les bandes d'absorption des différents adsorbant.	43
Tableau V-4 Le temps et la quantité adsorbée à l'équilibre, et le rendement des polluants....	46
Tableau V-5 Les valeurs de rendement de la température du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs brutes et activés	50
Tableau V-6 Classification des isothermes d'adsorption BM et BC.	52
Tableau V-7 Résultats de modèle Pseudo-second-ordre linéaire de cinétique de l'adsorption du BM et BC en fonction de temps.	55
Tableau V-8 Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de BM et du BC.	58

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.....	9
Figure II-1 Aspects morphologiques du Romarin [10].....	13
Figure IV-1 Préparation du charbon actif.	31
Figure V-1 Le pH de point de charge nulle (pHpzc) des adsorbants.....	38
Figure V-2 Test de relargage des adsorbants dans l'eau bidistillée.	39
Figure V-3 Spectre FTIR de l'adsorbant plante brute.	40
Figure V-4 Spectre FTIR de l'adsorbant activé avec ZnCl ₂	41
Figure V-5 Spectre FTIR de l'adsorbant activé avec KOH.	41
Figure V-6 Spectre FTIR de l'adsorbant activé avec H ₃ PO ₄	42
Figure V-7 Spectre FTIR de l'adsorbant plante Calciné.	42
Figure V-8 Diffractomètre Rayons X(DRX) des adsorbants charbons actifs, brutes et activés.	44
Figure V-9 Courbe d'étalonnage du BM et BC.	45
Figure V-10 Influence du temps de contact sur l'adsorption du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs, brutes et activés.....	46
Figure V-11 Influence du pH sur l'adsorption du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs brutes et activés.....	47
Figure V-12 Influence de la concentration initiale du colorant sur les charbons	48
Figure V-13 Influence de la masse sur l'adsorption du (a) Rh 6G ; (b) BM sur les charbons actifs brutes et activés.	49
Figure V-14 Influence de la température de l'adsorption sur les charbons actifs brutes et activés du : (a) BM ; (b) BC.....	50
Figure V-15 Influence de la vitesse d'agitation du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs brutes et activés.....	51
Figure V-16 Classification des isothermes d'adsorption BM et BC.....	52
Figure V-17 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante Brute : cas du modèle pseudo-ordre 2.....	53
Figure V-18 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante Calcinée : cas du modèle pseudo-ordre 2.....	53

Figure V-19 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante.	54
Figure V-20 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante activée par $ZnCl_2$: cas du modèle pseudo-ordre 2.....	54
Figure V-21 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante activée par H_3PO_4 : cas du modèle pseudo-ordre 2.....	54
Figure V-22 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur la plante brute.	56
Figure V-23 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur la plante calcinée.	56
Figure V-24 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur Act KOH.....	57
Figure V-25 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur Act $ZnCl_2$	57
Figure V-26 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur Act H_3PO_4	58

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Je remercie d'abord mon Dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur BENMAAMAR Zoubir, Professeur à l'université de BLIDA qui a accepté de m'encadrer, en me soutenant tout le long de l'élaboration de ce mémoire.

Mes vifs remerciements vont à Mme BADIS Dalila pour avoir accepté d'être co-promotrice.

Je ne saurais également oublier de remercier Monsieur ISAADI, Directeur de recherche.

Que les membres de jury, trouvent ici l'expression de ma grande satisfaction pour l'honneur qu'ils me font d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils en soient remerciés !

Je remercie profondément mon époux qui m'a toujours encouragé.

J'exprime toute ma sympathie et mes remerciements aux personnes des laboratoires et aux enseignants de l'institut de Génie des procédés pour l'assistance technique qu'ils m'ont apporté (Mourad, ,RACHIDE...etc.)

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à tous mes Collègues pour leur bonne humeur et l'esprit d'équipe (MAOUIA.DJOUHAR.FOUZIA.... etc.) je les remercie de tout mon cœur

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine.

Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales. La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t /an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, mutagène et difficilement biodégradables.

Durant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption, la coagulation-floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire et l'oxydation chimique.

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques. Malheureusement, La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif malgré son coût de production et ses difficultés de régénération. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles.

La performance et l'efficacité de l'adsorption, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

Les matériaux d'origine biologique comme les biopolymères et les minéraux comme les argiles apparaissent porteurs de solutions quant au choix d'adsorbants abondants, de faible cout et régénérables.

L'efficacité des argiles dans les processus de dépollution connaît elle aussi un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée.

Certains problèmes se posent lorsque ces matériaux sont utilisés comme adsorbants et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères permet de pallier ce problème.

L'étude proposée porte sur la préparation des charbons actifs à partir de la plante *Rosmarinus Officinalis* afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique sur l'adsorption.

Dans le deuxième chapitre on donne des généralités sur la plante étudiée comme bio adsorbant *Rosmarinus Officinalis*.

Dans le troisième chapitre, nous présentons quelques généralités sur les colorants et leur classification, leur utilisation et toxicité.

Le chapitre IV présente décrit l'ensemble des modes opératoires suivis lors de cette étude.

Le cinquième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

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

CHAPITRE I. L'ADSORPTION

I.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

I.2. Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [1]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide.

I.3. Paramètres influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité... Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur).

L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement. Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en présence d'une concentration élevée $C (> 10 \text{ g.Nm}^{-3})$ de polluant n'aura aucun effet.

[2]

I.4. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes :

- *Etape 1* : Transfert de la particule : Très rapide.
- *Etape 2* : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide : Rapide.
- *Etape 3* : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration : Lente.
- *Etape 4* : Adsorption dans un micropore : Très rapide.

I.5. Type d'adsorption [3]

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.5.1. Physisorption [4]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de *Van der Waals*.

Ce type d'adsorption se caractérise par : La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ; Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ; Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

I.5.2. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non- réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

I.5.3. Application

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ; La chromatographie gazeuse.

I.6. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 3) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [5].

I.7. Équilibre d'adsorption sur un solide

I.7.1. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

- A. Une adsorption spécifique sur les parois des pores.
- B. Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.
- C. La diffusion du polluant dans le volume poreux.

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1) Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- 2) Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe);
- 3) Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macros pores);
- 4) Fixation, complexation ou précipitation des solutés

I.7.2. Les modèles cinétiques d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Les modèles qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

I.7.2.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.1)$$

- Où K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;
 q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t ;
 q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (I.1) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (I.2)$$

I.7.2.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{q_t} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.3)$$

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre;

L'intégration de l'équation (I.3) donne :

$$\frac{q}{q_t} = \frac{1}{K_2} q_e^2 + \frac{q}{q_t} \quad (I.4)$$

I.7.3. Isotherme d'adsorption

I.7.3.1. Types d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée $q_e \left(\frac{mg}{g}\right)$ sur un solide en fonction de la concentration $C_e \left(\frac{mg}{l}\right)$ du composé adsorbable à l'équilibre $q_e = f(C_e)$, à une température donnée.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par *Brunauer, Emmet et Teller* en 1938 (d'où le nom de classification *BET*) [6].

La grande majorité des isothermes peut être classée en 5 types selon leur allure.

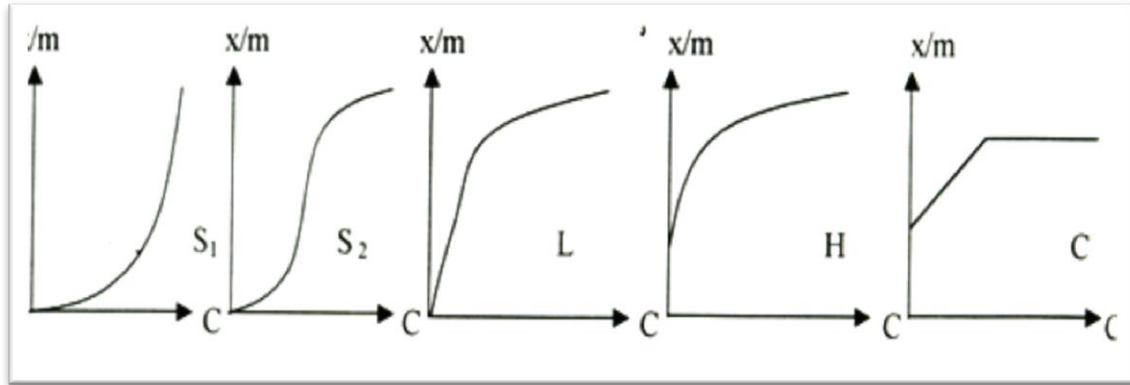


Figure I-1 Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.

Le type S: Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.

Le type L: Indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Le type H: L'adsorption ne commence pas à zéro mais une valeur positive, indiquant une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Le type C: La ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage.

I.7.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

I.7.4.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est l'une des plus anciennes et des plus classiques. Cette équation est basée sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est homogène,
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre elles,
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche mono moléculaire sur la surface de soluté.

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par l'équation suivant:

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Avec :

b : Constante d'équilibre [L/mg].

q_m : Capacité maximale d'adsorption [mg/g].

La linéarisation de l'équation de *Langmuir* permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir $K_d = \frac{1}{b}$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat). Cette linéarisation est donnée par l'équation suivant:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m}$$

Si on trace $(\frac{1}{q})$ en fonction de $(\frac{1}{C_e})$ on trouve une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(q_m \cdot b)$ [7].

I.7.4.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926. Elle est largement utilisée pour les systèmes hétérogènes.

L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivant:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Avec:

K_F : constante de Freundlich.

n : intensité d'adsorption.

Les coefficients K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'équation suivant:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. En général, n est compris entre 0.8 et 2 et est proportionnel à la force d'adsorption.

Le modèle de *Freundlich* n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé [7].

CHAPITRE II. PRESENTATION DE L'ESPECE ETUDIEE *Rosmarinus*

Offcinalis

II.1. Définition

Le *Romarin* est une plante des coteaux arides garrigues et lieux rocheux de la région Méditerranéenne et même un peu plus au Sud jusqu'aux confins sahariens depuis l'antiquité, il est employé pour améliorer et stimuler la mémoire encore aujourd'hui en Grèce, les étudiants en font brûler dans leurs chambres en période d'examens [8].

II.2. Caractéristique botanique

Les feuilles sont étroitement lancéolées linières, faibles et coriaces, les fleurs d'une bleue pale, maculées intérieurement de violet sont disposées en courtes grappes denses s'épanouissent presque tout au long de l'année [9].

Règne : plante

Embranchement : Spermaphytes

Classe : Dicotylédones

Ordre : Lamiales (labiales)

Famil :Lamiaceae

Genre :Romarinus

Espèce : Romarinusoffcinalis.. [10].



Figure II-1 Aspects morphologiques du Romarin [10]

II.3. Habitat

Originnaire des régions méditerranéennes, le *Romarin* pousse spontanément dans le Sud de l'Europe. On le cultive dans le monde entier à partir de semis ou de boutures au printemps. Il apprécie les climats chauds, modérément secs, les branches récoltées pendant l'été sont séchées à l'air et à l'ombre [11].

II.4. Utilisation

Le *Romarin* est souvent cultivé pour son huile essentielle. Dans la médecine traditionnelle ses parties aériennes sont utilisées par voie orale pour soulager la colique rénale, les dysménorrhées et comme antispasmodique. Il est considéré utile pour contrôler l'érosion du sol [11]. L'huile du romarin a été largement répandue pendant des siècles, comme un des ingrédients en produits de beauté, savons, aussi bien pour l'assaisonnement et la conservation des produits alimentaires [12].

II.5. Propriétés du Romarin

1- Activité antibactérienne

Les effets des extraits aqueux et méthanoliques du *Romarin*, sur la croissance du *Streptococcus sobrinus* et sur l'activité extracellulaire de l'enzyme glucosyltransferase ont été

étudiés par les résultats ont suggéré que les extraits du *Romarin* peuvent empêcher la lésion de la carie en inhibant la croissance du *Streptococcus sobrinusei* peuvent aussi éliminer les plaques dentaires par suppression de l'activité de la glucosyltransférase [13].

Afin de chercher de nouveaux antibiotiques et des agents antimicrobiens, une autre étude a été élaborée par examiner les effets antimicrobiens des extraits des composés isolés de certaines plantes, sur l'ensemble de 29 bactéries et levures avec pertinence dermatologiques.

L'extrait obtenu par le dioxyde de carbone(CO₂) supercritique du *Romarin*, a présenté un large spectre antimicrobien. la croissance de 28 sur 29 germes a été empêchée par cet extrait d'acide carnosique [14].

2- Activité antifongique

La biosynthèse de l'aflatoxine a été inhibée totalement par l'huile essentielle du *Romarin* à une concentration de 450 ppm. Selon les résultats indiqués, le potentiel de cette huile essentielle en tant que préservatif naturel contre *VAspergillus parasiticus* [15].

En utilisant la technique standard de diffusion sur gélose, ont évalué l'activité biologique de 11 huiles essentielles y compris celle du *Romarin*, les résultats ont montré que de ces huiles ont une activité inhibitrice modérée sur les cinq levures (*Candida albicans*, *Rhodotorulaglutinis*, *Schizosaccharomycespombe*, *Saccharomycescerevisiae*, *Yarrowialypolitica*) examinées [16].

3- Activité antivirale

L'évaluation de l'activité antivirale de l'extrait commercial du *Romarin* a indiqué qu'il y a une inhibition de l'infection par le virus de l'immunodéficience humaine (HIV) à la concentration très basse. Cependant, le carnosol a montré une activité (anti-HIV) à une concentration modérée qui n'était pas cytotoxique [17].

4- Activité ovicide

L'huile essentielle du *Romarin* s'est avérée un agent ovicide contre trois espèces de moustique (*Anophelesstephensi*, *Aedesaegyptiet*, *Culexquinquefasciatus* [18], de même(GILLIJ et al). Ont trouvé que cette huile présente une activité répulsive contre les moustiques (*Aedesaegypti*) [19].

5- Activité anti-oxydante

L'activité anti-oxydante du *Romarin* est connue depuis environ 30 années.

En raison de ses propriétés anti-oxydantes, le *Romarin* est largement accepté en tant qu'épices dont l'activité anti-oxydante la plus élevée [20].

Plusieurs auteurs ont étudié l'utilisation des extraits du *Romarin* comme antioxydant pour conserver les produits à base de viande [21].

6- Effet anti-cancérogène

Grâce à certains composants (Carnosol, Rosmaridiphénol, Rosmanol et l'acide rosmarinique), le *Romarin* est considéré comme une thérapie contre le cancer [22].

7- Effet anti-acétylcholinestérase

Des extraits aqueux et méthanoliques de 11 plantes utilisés dans la médecine traditionnelle chinoise pour l'amélioration de la mémoire ont été examinées pour évaluer leurs activités inhibitrices d'acétylcholinestérase en utilisant la méthode colorimétrique d'Ellman. L'extrait méthanolique du *Romarin* a montré une inhibition modérée (17%) de l'enzyme à une concentration de 0.1%. [23].

8- Effet hypoglycémiant

L'observation après l'administration oral de différentes dose de l'extrait éthanolique du *Romarin* à 3groupes de lapins (lapins ayant une glycémienormal, lapins ayant une hyperglycémie provoquée par l'administration oral du glucose, lapins diabétiques d'alloxaneont clairement montré que cet extrait exerce une activité hypoglycémiant remarquable à une dose de200 mg /kg [24].

9- Effet anti-hépatotoxique

De nombreuses études ont été réalisées pour étudier l'effet anti hépatotoxique du *Romarin*, le travail a été concentré pour l'évaluation de l'efficacité de l'extrait méthanolique du *Romarin* pour normaliser certains paramètres histologiques et biochimiques du foie, après l'ingestion d'un hépatotoxine le tétrachlorure de carbone(CCL4). les résultats ont indiqué que cet extrait a empêché la peroxydation lipidique, (l'information, la nécrose, normalisé les taux

de la bilirubine, la glycogène et l'activité du l'alanine aminotransférase) et enfin il augmenté l'activité du glutathion-S-transférase [25].

II.6. Composition biochimique du *Romarin*

L'huile essentielle du *Romarin* (là 2% dans la plante) contient : de l'a -pinène (7 à 80%), de la verbénone (1 à 37%), du camphre (1 à 35%), de l'eucalyptol (1 à 35%), du boméol (4 à 19%), de l'acétate de bornyle (jusqu'à 10%) et du camphène. En plus de l'huile essentielle on trouve dans le *Romarin*: 2 à 4 % de dérivés triterpéniques tels que : l'acide ursolique , l'acide oléanolique ,l'acétate de germanicol ; des lactones diterpéniques : picrosalvine, dérivés de l'acide canosolique, romanol,romadial,des acides phénolique, des acides gras hydroxylés surtout des dérivés de l'acide décanoïque, des acides gras organiques : l'acide citrique, glycolique, et glycérique, des stérols, de la choline , du mucilage [25] et de la résine[26].

CHAPITRE III. LES COLORANTS

III.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [27].

La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [28] (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1 622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³/jour.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [29] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre.

III.2. Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [30]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau III -1 [31].

Tableau III-1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

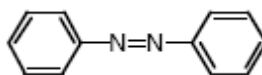
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (Colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application.

III.2.1. Calcification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [32] (tableau III-1).

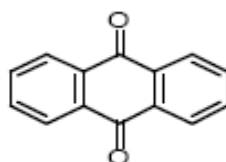
III.2.1.1. Les colorants azoïques



Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïquesymétrique et dissymétrique).

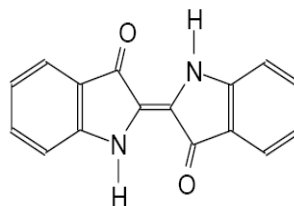
Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

III.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques

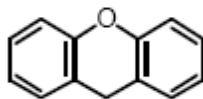


D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

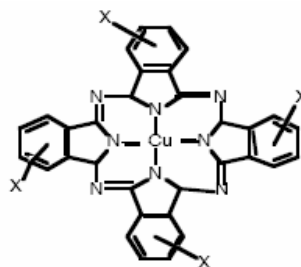
III.2.1.3. Les colorants indigoïdes



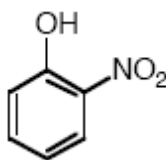
Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

III.2.1.4. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

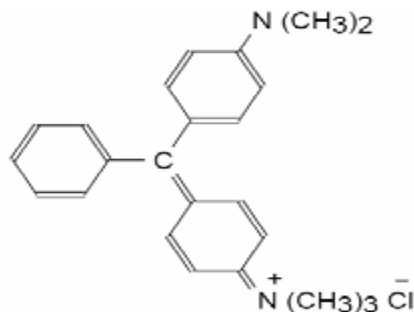
III.2.1.5. Les phthalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

III.2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe 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 électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

III.2.1.7. Les colorants triphénylméthanes



Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

III.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [32]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

III.3.1. Bio-Accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

III.3.2. Toxicité des colorants

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

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [32,33]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [34].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [35].

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [36]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés.

Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [37]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [38].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [39].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

III.4. Législation sur l'environnement

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. La Tunisie est dotée d'une réglementation (NT 106.02, 1989) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique.

Le tableau III.2 précise les limites réglementaires de ces rejets.

Tableau III-2 Limites réglementaires des rejets d'eaux résiduaires en Tunisie

Paramètres Hydraulique	Domaine public	Canalisations Mari	Domaine public
pH	6,5 – 8,5	6,5 – 9,0	6,5 – 8,5
MES (mg L-1)	30	400	30
DCO (mg O ₂ L-1)	90	1000	90
DBO ₅ (mg O ₂ L-1)	30	400	30
Chlorures (mg L-1)	600	700	sans exigence
Chlore actif (mg Cl ₂ L-1)	0,05	1	0,05
SO ₄ ²⁻ (mg L-1)	600	400	1000
Na ⁺ (mg L-1)	300	1000	sans exigence
NO ₃ ⁻ (mg L-1)	50	90	90
NO ₂ ⁻ (mg L-1)	0,5	10	5

Face à ce problème de pollution, des pratiques environnementales courantes dans les entreprises du secteur textile tunisien ont été implantés visant la prévention de la pollution : 10% des entreprises réutilisent les bains de finissage, 5% possèdent des laboratoires automatiques de couleurs, 40% appliquent des systèmes de prévention de la génération des produits périmés et 50% pratiquent un entretien préventif de leurs installations.

III.5. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau III-3 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile

Tableau III-3 Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [40].

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

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par:

oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutées dans les sections qui suivent.

III.5.1. Méthodes physiques

III.5.1.1. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [41-43]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [44].

III.5.1.2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [45], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [46]. La nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [47]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [48], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

III.5.1.3. Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal

de traitement [49]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

III.5.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique;
- les procédés d'oxydation avancée.

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

- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans

catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;

- O₃: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

III.5.3. Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [50,51]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité.

De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr [52], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅ > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO₅/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration.

Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé

à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement.

CHAPITRE IV. MATERIELS ET METHODES

IV.1. Introduction

Différentes techniques peuvent être proposées pour le traitement des eaux usées tels que l'ozonation, résines échangeuses d'ions...etc. Actuellement la technique la plus efficace, reste encore l'adsorption et en particulier sur le charbon actif. Toutefois, les charbons actifs disponibles dans le commerce sont coûteux. C'est pourquoi la valorisation de la biomasse en charbon actif suscite un grand intérêt et fait l'objet de nombreux travaux.

Cette présente étude porte sur la bio adsorption du BM et BC sur la plante *Rosmarinus officinalis* à l'état brut puis calcinée et activée avec $ZnCl_2$, H_3PO_4 , $NaOH$.

IV.2. Produits et appareillages

IV.2.1. Produits chimiques

- Chlorure de zinc ($ZnCl_2$);
- Acide phosphorique (H_3PO_4 85 % en poids);
- Hydroxyde de potassium (KOH solide);
- Acide chlorhydrique (HCl Marque PANREAC QUIMICA);
- Hydroxyde de sodium (NaOH Marque PANREAC QUIMICA);
- Chlorure de sodium (NaCl);
- Bleu cibacete BC ($C_{17}H_{16}N_2O_3$);
- Bleu de méthylène BM ($C_{16}H_{18}N_3SCl$).

IV.2.2. Appareillages

- Balance analytique;
- Etuve;
- Secoueur (IKA-SCHÜTTLER MTS 2);
- PH mètre (HANNA PH 211);

- Thermocouple;
- Agitateur magnétique;
- Pompe à vide;
- Spectrophotomètre UV/VIS (UV-1700 PHARMA SPEC, SHIMADZU).

IV.3. Méthodologie utilisées dans la préparation du charbon actif a base : *rosmarinus officinalis*

IV.3.1. Échantillonnage et lavage

Des branches de *Rosmarinus officinalis* sont lavées abondamment à l'eau, afin d'éliminer les impuretés, séchées dans une étuve, puis broyées. Les particules récupérées sont tamisées. Seule la fraction inférieure à 0,05mm est retenue.

IV.3.2. Préparation des bios adsorbants par activation chimique

L'adsorption a été effectué sur :

- ✓ *Rosmarinus officinalis* à l'état brut ;
- ✓ *Rosmarinus officinalis* par activation physique qui consiste à la calcination ;
- ✓ *Rosmarinus officinalis* par activation chimique par :
 - un sel ($ZnCl_2$) ;
 - un acide (H_3PO_4) ;
 - une base (KOH).

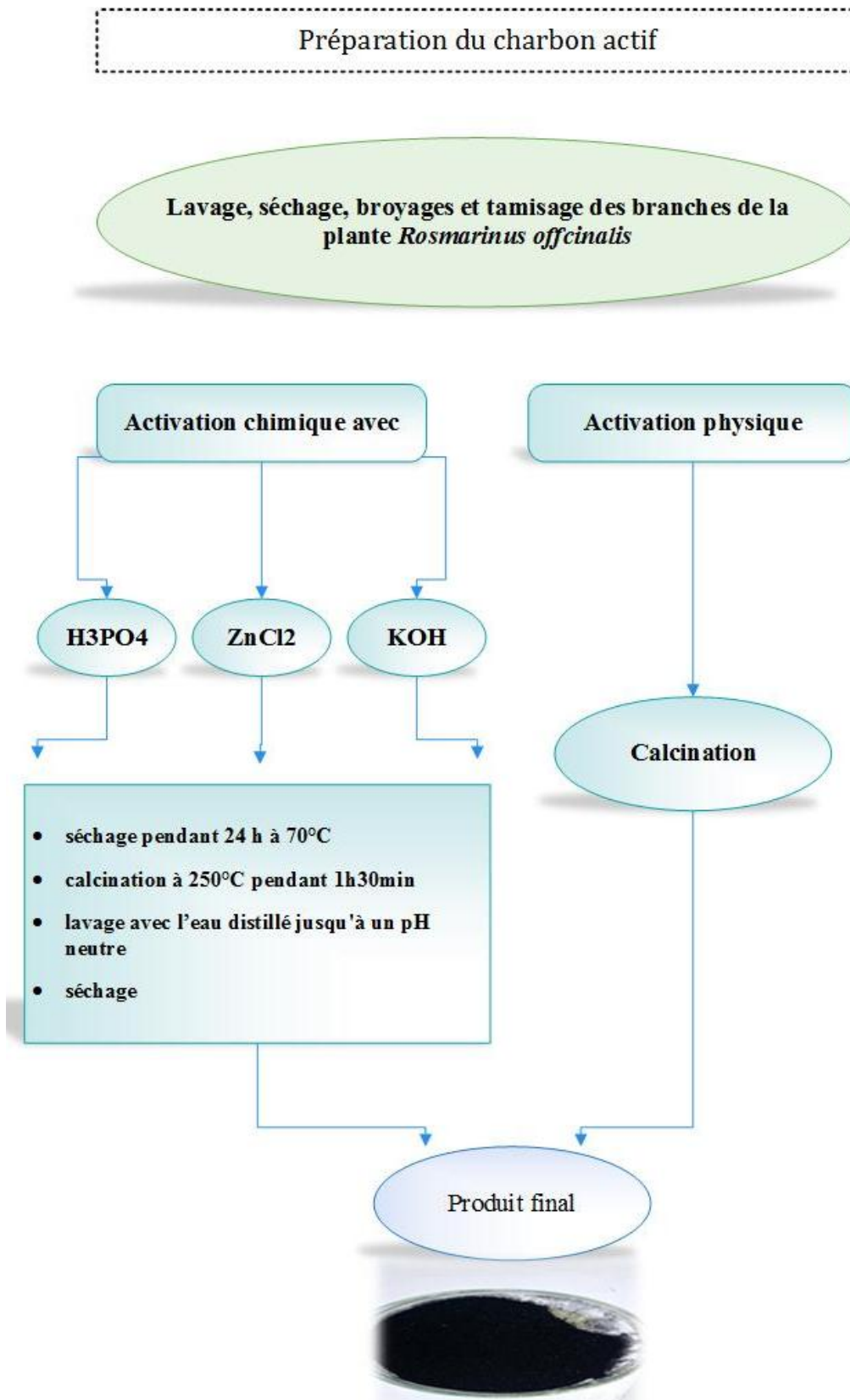


Figure IV-1 Préparation du charbon actif.

IV.3.2.1. Activation avec le chlorure de zinc (ZnCl₂)

Pour l'activation avec ZnCl₂, 10 g de l'échantillon brut ont été mélangés avec 10 g de chlorure de zinc en versant quelque goutte de l'eau distillé jusqu'à obtenir un mélange homogène. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 100 °C. 20 g de l'échantillon activé par ZnCl₂ est mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température à 250 °C pendant une heure (1 h 30 min). Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillé plusieurs fois sous agitation jusqu'à obtenir pH neutre ensuite séchés à 100 °C.

IV.3.2.2. Activation avec l'acide phosphorique (H₃PO₄)

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons. Pour cela, 10 g l'échantillon brut est été mélangé avec 10 g de la solution de H₃PO₄ (50 % en poids) et maintenus sous agitation pendant 10 h.

Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 100 °C. Le produit est été mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température 250 °C pendant une heure (1 h 30min). Les produits obtenus sont lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le pH neutre. Le produit est ensuite séché à 100 °C pendant 24 h

IV.3.2.3. Activation avec l'hydroxyde de sodium (KOH)

Pour l'activation avec KOH, 20 g de l'échantillon brut est été mélangé avec 5 g

D'hydroxyde de potassium en versant quelque goutte de l'eau distillé jusqu'à obtenir un mélange homogène.

Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 100 °C. 10 g de l'échantillon activé par KOH est mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température à 250 °C pendant une heure (1 h 30 min). Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillé plusieurs fois sous agitation jusqu'à obtenir pH neutre ensuite séchés à 100 °C.

IV.3.3. Méthodologie utilisées dans la caractérisation de *Rosmarinus officinalis*

IV.3.3.1. Analyse des groupements fonctionnels de surface par infrarouge (FTIR)

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [53].

IV.3.3.2. Diffractomètre Rayons X (DRX)

Le diffractomètre de rayons X (DRX) est l'un des outils non-destructifs les plus importants pour analyser tous les types de matière allant des fluides, aux poudres ou aux cristaux. De la recherche à la production et à l'ingénierie, la DRX est une méthode indispensable pour la caractérisation des matériaux et le contrôle de la qualité.

Le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) des adsorbants étudiés, a été enregistré sur un diffractomètre Perkin Elmer.

IV.3.3.3. Point de zéro charge (pH_{PZC})

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

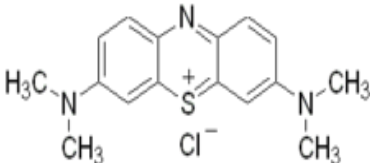
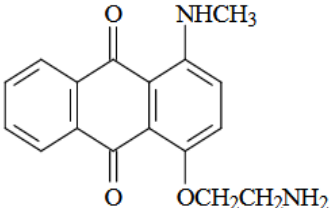
Mode opératoire :

Le pH au point de charges nulles a été déterminé par la méthode d'addition de solide [54]. On ajoute à chaque 20ml de NaCl (0.1M) dans des flacons on variant le pH de 2 à 12, une masse de 0.04 g de poudre de bio adsorbant. Les solutions obtenues soumises à une agitation 24h après, le pH final sera mesuré. La différence entre le pH initial et le pH final a été tracée en fonction du pH initial et le point où $\text{pH}(\text{final}) - \text{pH}(\text{initial}) = 0$ était prise en tant que le pH_{pzc} .

IV.4. Méthodologie d'analyse du colorant étudié : bleu de méthylène et le bleu de cibacete

IV.4.1. Présentation du colorant

Tableau IV-1 Les caractéristiques principales des colorants utilisés.

Colorant	Bleu de Méthylène	Bleu de Cibacete
Structure chimique		
Formule Chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$C_{17}H_{16}N_2O_3$
Masse Molaire (g/mol)	319,86	296,35
Solubilité	Soluble dans l'eau, Chloroforme et l'éthanol	Soluble dans l'eau, acétone, l'éthanol, huile de lin, le benzène
Type	cationique	anionique
Pka	3,8	8,30
λ_{max} (nm)	609	629

IV.5. Étude de la bio dsorption du colorant

IV.5.1. Variation du pH

L'effet du pH est étudié en utilisant un pH-mètre. Des échantillons de l'adsorbant de masses toutes égales à 0,04 g sont mélangés avec des volumes de 20 ml de solutions du polluant à 20 mg/ L pour le BM et 50mg/L pour le BC, dans des flacons de 20 ml. Le pH des

solutions est ajusté sur les valeurs suivantes : 2, 4, 6, 8, 10 et 12 en ajoutant soit quelques gouttes de solutions de HCl ou NaOH à 0,1 M. Les mélanges sont ensuite agités pendant 180 min à 500 tr/min, à 25°C. Les concentrations résiduelles de la solution polluante sont déterminées par (spectrophotométrie UV-Visible).

IV.5.2. Variation de la masse de bio dsorbant

Les essais sont réalisés par agitation de 20 ml de la solution du polluant à 20 mg/ L pour le BM et 50mg/L pour le BC, avec différentes masses (0,01 –0.12 g.) de bio adsorbant, dans des flacons de 20 ml, sous une agitation constante de 500 tr/ min, pendants 180 min, à 25 °C. La concentration résiduelle de la solution polluante est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible

IV.5.3. Variation de la concentration du polluant

Les essais de cinétique sont réalisés en mélangeant des volumes de 20 ml de la solution du polluant à des concentrations de 10 à 90 mg/L, avec des masses de 0,04 g de bio adsorbant à 25 °C. L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante de 500 tr/min et un temps de 180 min. La concentration de la solution du polluant est déterminée par spectrophotomètre UV-Visible.

IV.5.4. Effet de la température

L'effet de la température sur la bio adsorption du polluant est étudié en utilisant les mêmes conditions (0.04g de bio adsorbant, 20 ml du colorant avec $C_0=20\text{mg/l}$ pour le BM et 50mg/l pour le BC).

La vitesse d'agitation est fixée à 500 tours/min. L'étude de la bio adsorption est faite pour les températures allant de 20 à 60°C.

IV.5.5. Effet de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation est utilisée comme facteur important dans ce procédé de bio adsorption. En effet, elle contribue à la distribution du polluant dans le bio adsorbant

Pour cet étude, on utilise 20ml du colorant de concentration 20mg/l pour le BM et 50mg/l pour le BC et 0.04 g de bio adsorbant à une température ambiante et à un temps de contact de 180 min pour les cinq bio adsorbants. Les vitesses d'agitation utilisées sont comprises entre 100 et 500 tr/min.

IV.5.6. Effet du temps de contact sur la capacité de bio adsorption des colorants

La bio adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [55].

0.05g des échantillons des différents charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions de 20 ml du colorant de concentration 20mg/l pour le BM et 50mg/l pour le BC. La série du flacon fermé est disposée sur un secoueur (8 postes) à température ambiante.

Une agitation à 500 tr/mn permet une bonne mise en contact de bio adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont filtrés. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit [55]:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{m}$$

Où :

q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (l).

C_0 et C_{eq} : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

m : la masse de bio adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par le rendement d'élimination des colorants :

$$R\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} * 100$$

R : le rendement de l'élimination du colorant

C₀ : la concentration initiale du colorant (mg/l)

C_{eq} : la concentration finale du colorant (mg/l)

CHAPITRE V. RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Résultats de l'élimination du colorant

V.1.1. Caractérisation physicochimique des bios adsorbants

Les supports bios adsorbants ont été caractérisés par détermination de pH_{pzc} , Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et Diffractomètre Rayons X (DRX).

V.1.1.1. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des bios adsorbants est nulle [56]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.1.

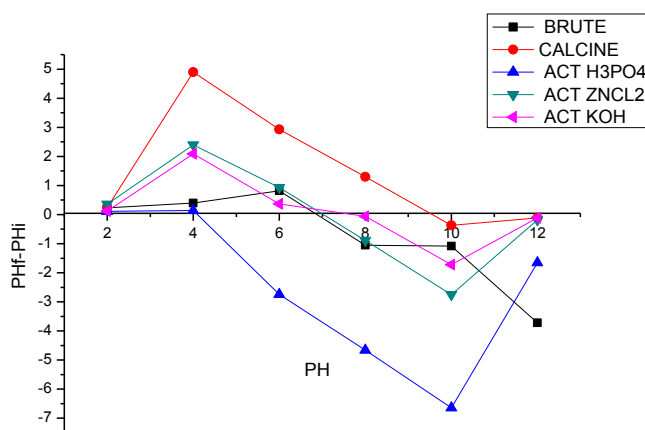


Figure V-1 Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) des bios adsorbants.

A partir des graphes les points de charge nulle pH_{pzc} pour les cinq bios adsorbants sont résumé dans le **tableau V.1**.

Tableau V-1 Les valeurs des points isoélectriques.

<i>Adsorbant</i>	<i>Brute</i>	<i>Calciné</i>	<i>Act ZNCL₂</i>	<i>Act H₃PO₄</i>	<i>Act KOH</i>
<i>pH_{pzc}</i>	6,805	9,561	6,989	4,139	7,518

Le PH (pzc) de la plante brute et la plante Act ZNCL₂ sont neutres. Le pH (pzc) de la plante calciné est acide. Le pH (pzc) de la plante Act KOH et la plante Act H₃PO₄ sont légèrement basiques.

V.1.2. Test de relargage

La **figure V.2** représente la variation du pH des bios adsorbants en fonction du temps. Cette étude nous a permis de savoir si la biomasse libère ou non des protons en solution :

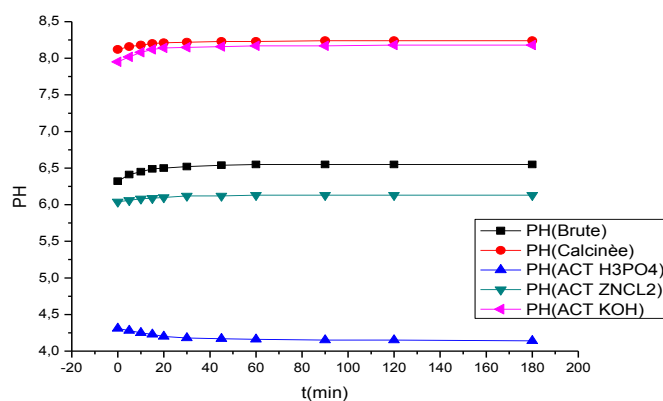


Figure V-2 Test de relargage des bios adsorbants dans l'eau bidistillée.

On peut dire que nos cinq bios adsorbants ne libèrent pas de protons en solution aqueuse et qu'ils gardent un pH constant. Les valeurs de PH sont représentées dans le tableau suivant:

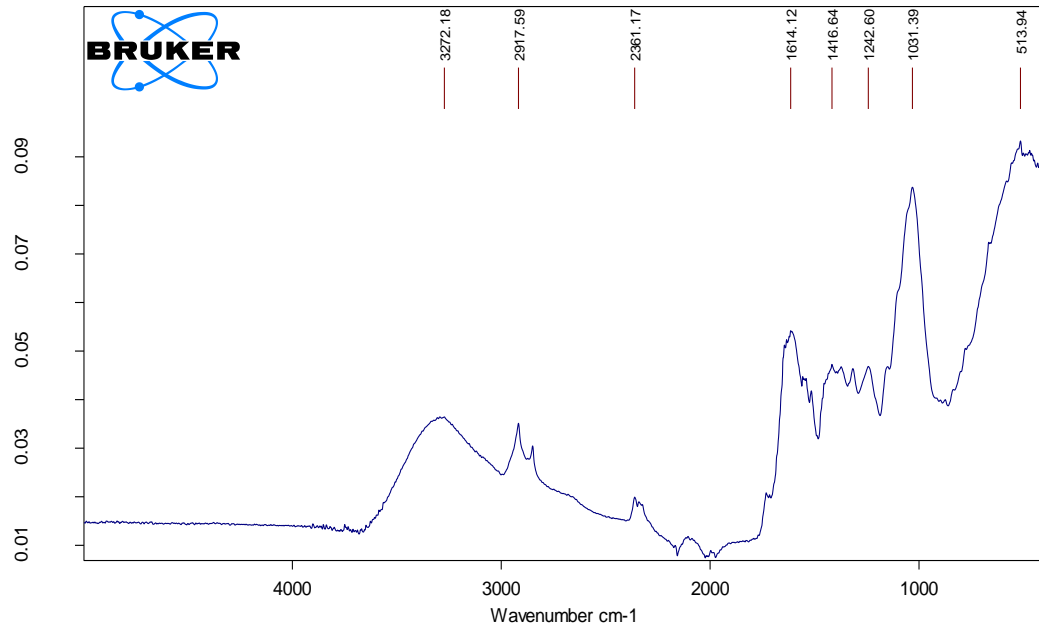
Tableau V-2 Les valeurs de PH pour les charbons actifs, brutes et activés.

<i>Adsorbant</i>	<i>Brute</i>	<i>Calciné</i>	<i>Act ZNCL₂</i>	<i>Act H₃PO₄</i>	<i>Act KOH</i>

<i>pH</i>	6,55	8,24	6,13	4,14	8,18
-----------	------	------	------	------	------

V.1.3. Analyse fonctionnelle par (FTIR)

Les spectres infrarouges des bios adsorbants : plante brute, plante calciné, plante activé avec $ZnCl_2$, plante activé avec H_3PO_4 , plante activé avec KOH sont reportés sur les figures



suivantes.

Figure V-3 Spectre FTIR de bio adsorbant plante brute.

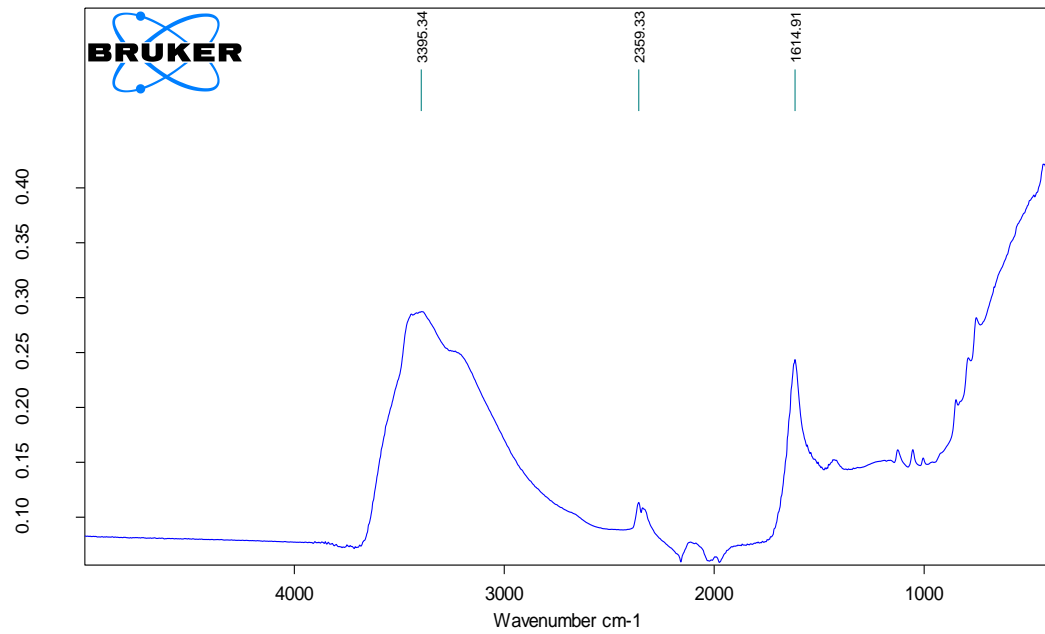


Figure V-4 Spectre FTIR de bio adsorbant activé avec ZnCl₂.

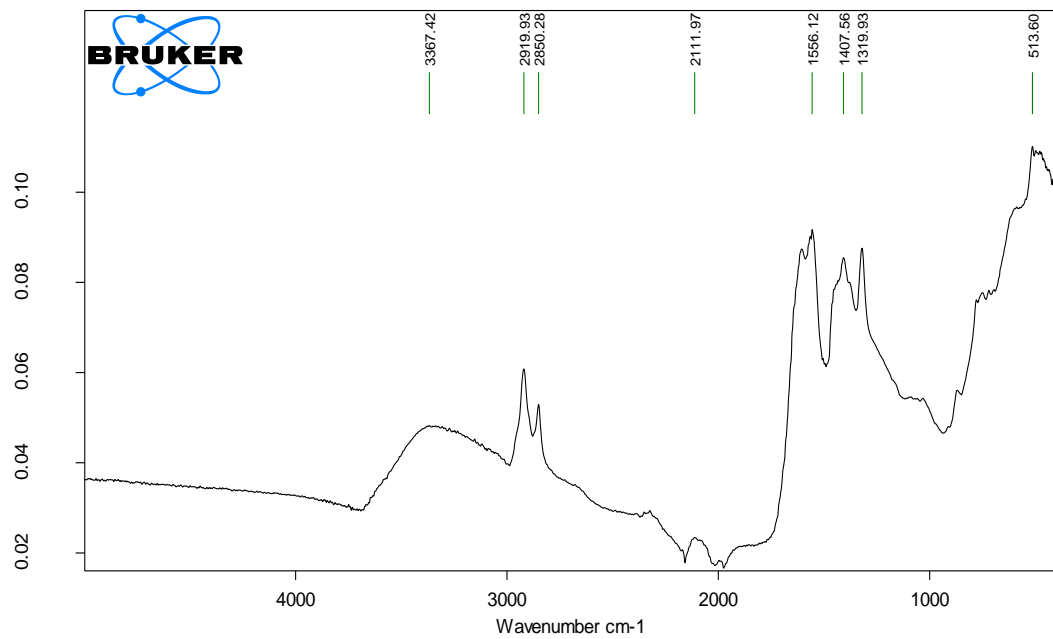


Figure V-5 Spectre FTIR de bio adsorbant activé avec KOH.

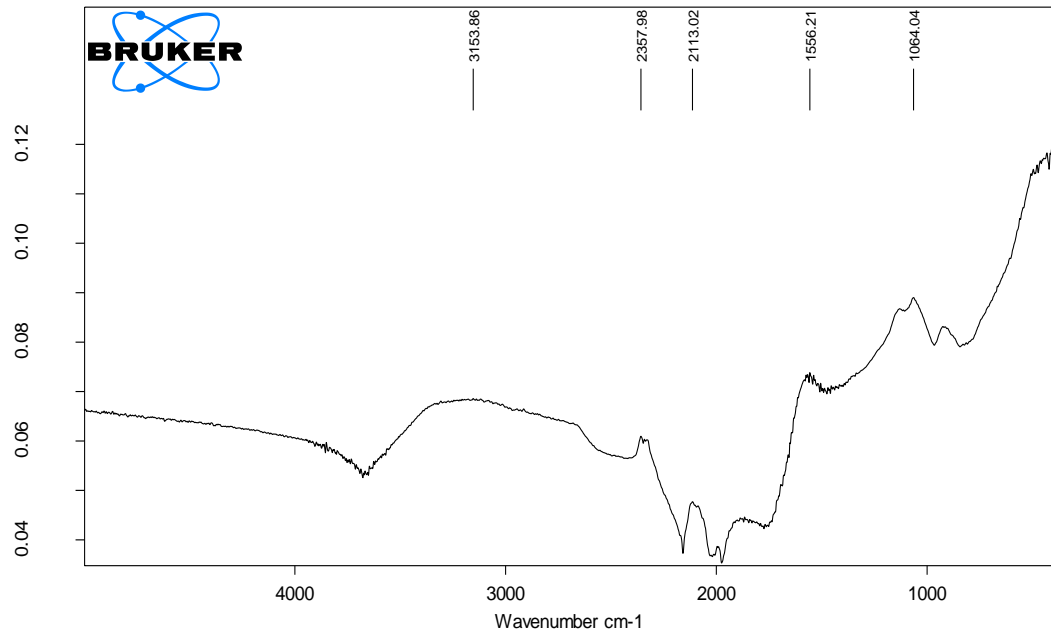


Figure V-6 Spectre FTIR de bio adsorbant activé avec H_3PO_4 .

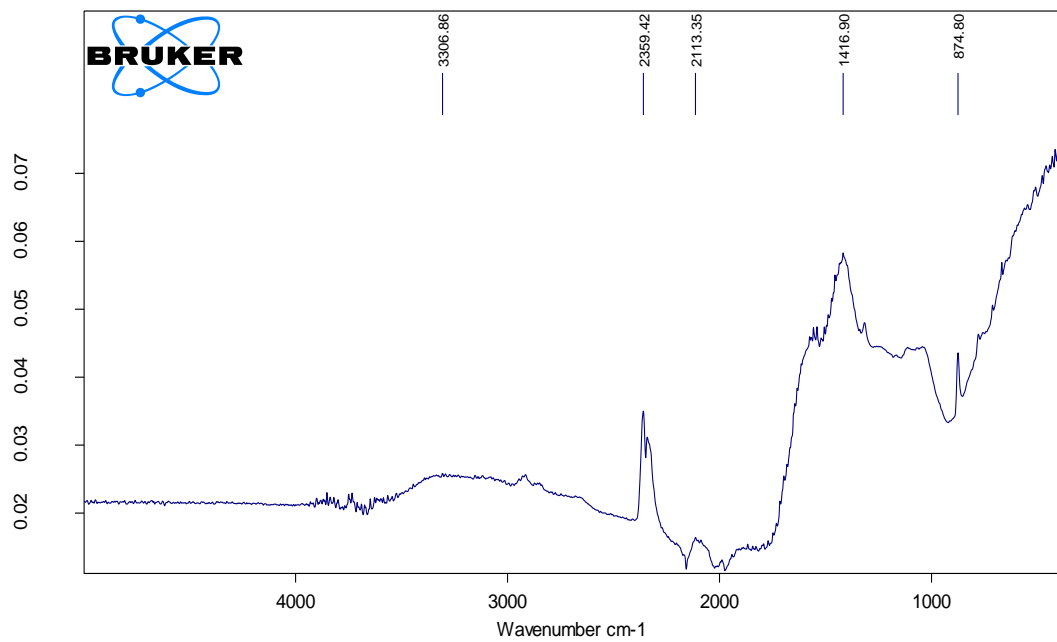


Figure V-7 Spectre FTIR de bio adsorbant plante Calciné.

Les bandes de bios absorptions correspondantes à la vibration des groupements fonctionnels pour les bios adsorbants sont les suivantes :

Tableau V-3 les bandes d'absorption des différents bios adsorbant.

<i>Types d'adsorbants</i>	<i>Groupement</i>	<i>Liaison</i>	<i>Nombre d'onde (cm⁻¹)</i>
Act H₃PO₄	Alcools et Phénols Ethers Nitro (aliphatique) Éthers	O – H (libre) C-O-C C-NO ₂ C-O	3000-3200 1070-1048 1570-1550 1150-1020
Act KOH	Nitro (aromatique) Aromatiques CH ₂ – (alcanes)	C-NO ₂ C = C C – H	1370 – 1300 1550-1570 2850-2900
Act ZnCl₂	Aromatique Amines secondaires	C = C HC = CH N-H	1620 – 1580 3500 – 3000 3500-3310
Plt Calcinè	Acide carboxylique Alcynes	O – H C≡C	1350-1450 2140-2100
Plt Brute	Aromatiques CH ₂ – (alcanes) Ethers	C = C HC = CH C – H C-O-C	1559 - 1842 3500 - 3000 2925 – 2858 1020 – 1300

Pour les trois types de bios adsorbants (Act ZnCl₂, Act KOH et Plt Brute), le tableau confirme l'existence des fonctions comprenant les cycles aromatiques. Ceci est confirmé par les résultats obtenus par d'autres auteurs (puisque le charbon contient ces derniers).

V.1.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X des matériaux bruts et des différents charbons actifs obtenus sont représentés sur la Figure suivante :

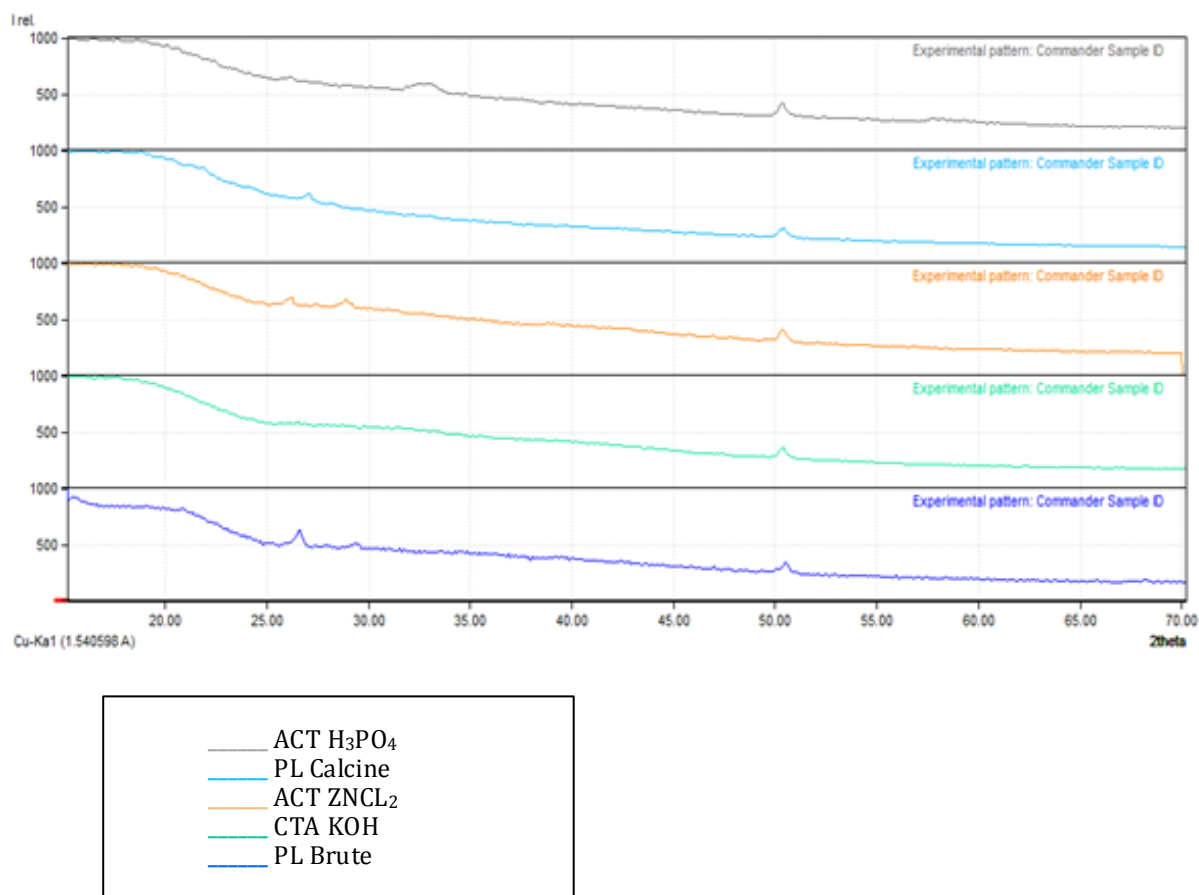


Figure V-8 Diffractomètre Rayons X(DRX) des bios adsorbants charbons actifs, brutes et activés.

La figure V.8 montre la structure de nos échantillons. La structure est cristalline pour tous les échantillons à 50,9°, elle est aussi cristalline pour PL Brute, PL calcinée et Act ZNCL₂ à 51,5°. On peut dire que la structure de nos échantillons est amorphe faible cristallisée.

V.2. Application de la bio adsorption

V.2.1. Détermination de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du polluant représentant l'absorbance en fonction de la concentration du polluant (le Bleu de méthylène et le Bleu de cibacete) : $abs = f(C)$, est représentée dans **la figure V.9**.

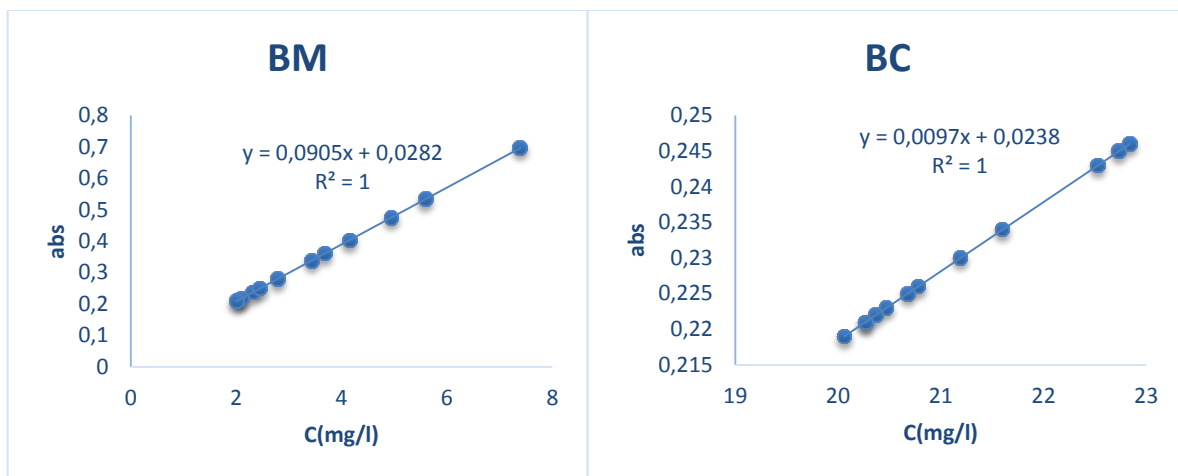


Figure V-9 Courbe d'étalonnage du BM et BC.

V.2.2. Étude de l'influence de certains paramètres

V.2.2.1. Effet du temps d'agitation (étude cinétique)

L'étude de l'évolution de la concentration du colorant dans la phase aqueuse en fonction du temps s'impose afin de connaître le temps d'équilibre. Ce temps correspond à la saturation, se traduisant par une concentration en polluants constant dans le temps.

Dans le cadre de cette étude, les courbes cinétiques sont présentées sous forme de capacité de rétention de bio adsorption en fonction du temps $Q_t = f(t)$.

Dans le but de tester la capacité de rétention de notre support préparé au laboratoire vis-à-vis aux polluants organiques, on a choisis les colorants (BM, BC) comme polluant model.

Pour comparer entre les différents adsorbants, la figure **IV.10** montre les résultats de l'étude cinétique de bio adsorption du BM et BC sur les échantillons Brutes, Calcines, Activés (H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH).

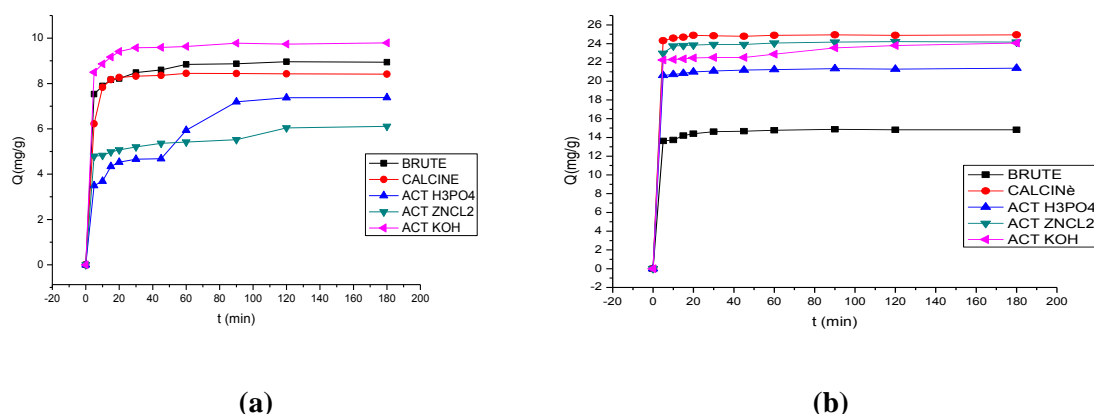


Figure V-10 Influence du temps de contact sur la bio adsorption du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs, brutes et activés.

Les courbes montrent que la capacité de rétention s'amointri au fur et à mesure qu'on avance dans le temps donc on arrive à la saturation de bio adsorbant.

L'examen des courbes montre clairement que la quantité adsorbée sur les différents types d'adsorbant utilisés augmentent rapidement croit exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbat.

Les valeurs du temps et la quantité adsorbée à l'équilibre, et le rendement d'adsorption du BM et BC sur les différents bios adsorbants sont représentées dans le tableau V.4

Tableau V-4 Le temps et la quantité adsorbée à l'équilibre, et le rendement des polluants.

Colorants	Bleu de Méthylène			Bleu Cibacete			
	Échantillons	teq (min)	Qeq(mg/g)	%R	teq(min)	Qeq(mg/g)	%R
Brute		60	8,84	73,53	30	14,61	12,17
Calciné		60	8,45	61,94	20	24,88	92,30
Act H ₃ PO ₄		90	7,19	61,88	45	21,08	18,51
Act KOH		90	9,73	88,76	90	23,54	66,12
Act ZnCl ₂		120	5,51	28,58	30	23,9	61,52

En conclusion, le temps d'équilibre pour le BM est plus grand que pour le BC. Ceci est dû probablement à la différence de la taille entre les deux colorants.

Le rendement d'élimination de BC avec la plante calcinée est le plus élevé par rapport ou autres échantillons avec $\%R = 92,30$.

Le rendement d'élimination de BM avec la plante activée par (KOH) est le plus élevé avec $\%R = 88,76$.

V.2.2.2. Effet du pH

L'élimination des colorants par phénomène de bio adsorption est reportée dans la littérature comme dépendant du pH, vu que ce dernier influence la charge de surface des supports. Dans cette étude le pH s'est vu varié de 2 à 12.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux en annexe alors que les graphes sont présentés comme suit :

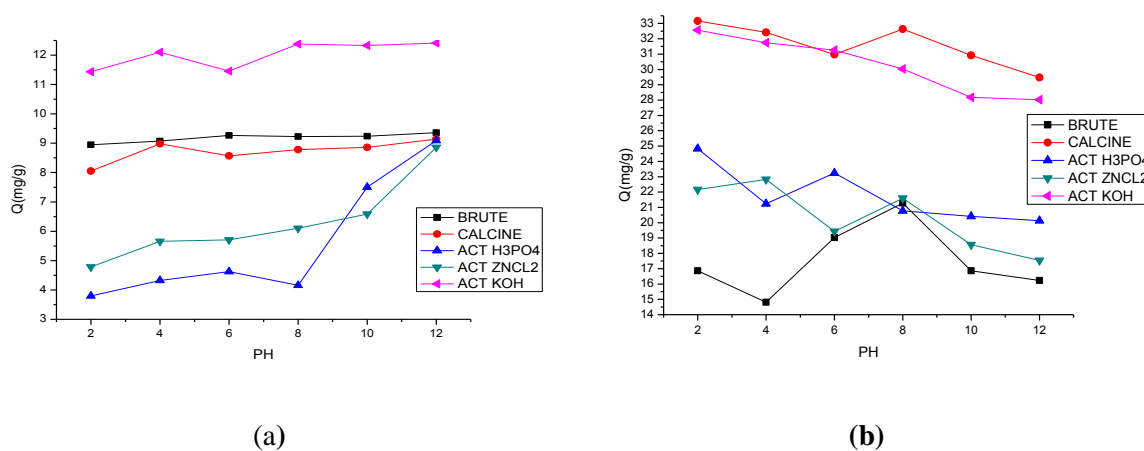


Figure V-11 Influence du pH sur la bio adsorption du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs brutes et activés.

Dans le cas de BM on observe une légère augmentation de la bio adsorption lorsque le $pH > p\text{Hpzc}$ de la plante brute, calcinée, activée par (H_3PO_4 , ZnCl_2 et KOH) car le BM est sous sa forme moléculaire, la surface de bio adsorbant est chargée négativement ($pH > p\text{Hpzc}$) donc le BM est préférentiellement adsorbé par les adsorbants par des interactions hydrophobes.

Le BM existe sous sa forme cationique, et le bio adsorbant possède des sites de surface positifs ($pH < p\text{Hpzc}$), ce qui conduit à une répulsion électrostatique entre la surface de bio adsorbant chargé positivement et la forme cationique du BM et donc une faible adsorption.

La capacité d'élimination du BM par les bios adsorbants étudié décroît dans le sens suivant : Act KOH > plt Brute > plt Calciné > Act ZnCl₂ > Act H₃PO.

Par contre il y a une diminution de la bio adsorption de BC lorsque le pH > pH_{pzc} de la plante brute, calcinée, activée par (H₃PO₄, ZnCl₂ et KOH) grâce à la forme anionique de BC, et le bio adsorbant possède des sites de surface négatifs (pH > pH_{pzc}), ce qui conduit à une répulsion électrostatique entre la surface de bio adsorbant chargé négativement et la forme anionique du BC et donc une faible bio adsorption.

La capacité d'élimination du BC par les bio adsorbants étudié décroît dans le sens suivant : plt Calciné > Act KOH > Act H₃PO > Act ZnCl₂ > plt Brute.

V.2.2.3. Effet de concentration initiale du colorant

Étant donné que la concentration initiale a une influence assez important sur le phénomène de bio adsorption, on a considéré des valeurs allant de 10 à 90 mg/l. les résultats obtenus pour le sur les 5 adsorbants sont représentés sur les **figures V.12**.

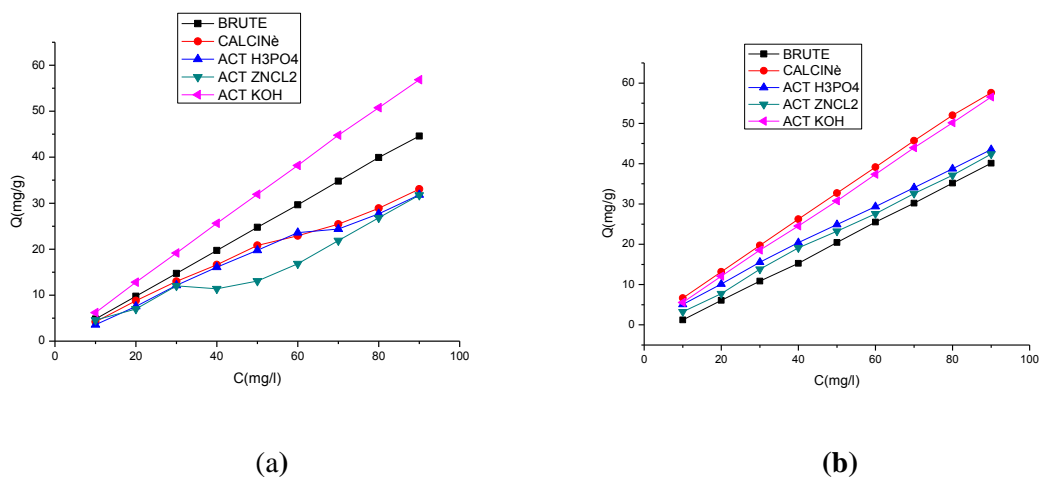


Figure V-12 Influence de la concentration initiale du colorant sur les charbons

Les courbes indiquent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention. La capacité de fixation augmente avec l'élévation de la concentration initiale indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange et le colorant.

En résumé les Q (mg/g) décroissent dans le sens suivant :

$$Q_{\text{PLT CALCINE}} > Q_{\text{KOH}} > Q_{\text{H3PO4}} > Q_{\text{ZNCL2}} > Q_{\text{PLT BRUTE}}$$

V.2.2.4. Effet de la masse de bio adsorbant

L'effet de la masse de la plante brute et les charbons actifs (calcinés, Act H_3PO_4 , Act $ZnCl_2$, Act KOH) sur la bioadsorption du BM et du BC est représenté sur la figure V.13.

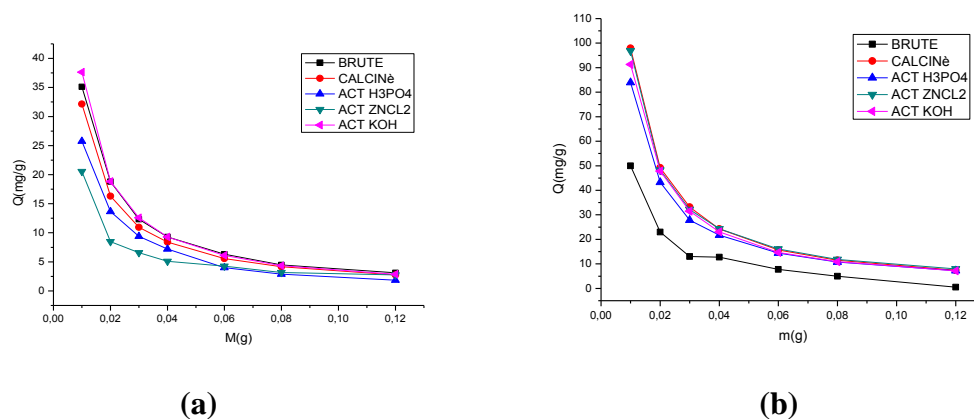
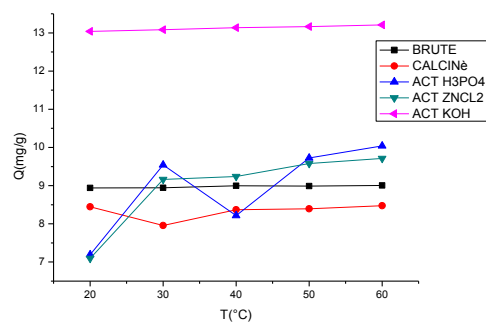


Figure V-13 Influence de la masse sur la bio adsorption du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs brutes et activés.

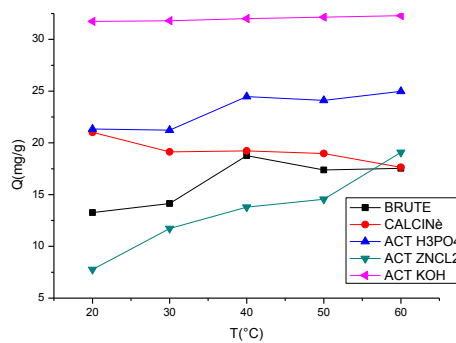
La figure V.13 montre que dans tous les cas, la quantité du BM et du BC adsorbé à l'équilibre en fonction de la masse de bio adsorbant diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la masse de bio adsorbant engendre une augmentation de la surface spécifique et donc le nombre des sites d'adsorption disponibles. Cette déduction est rapportée par différents auteurs (Mane et al, 2007 ; Hui et al, 2011).

V.2.2.5. Effet de la température

La température du milieu sorptionnel est un paramètre essentiel pouvant influencer sur le phénomène de bio adsorption du BM et BC sur les bios adsorbants, les résultats de cette étude sont représentés sur La figure suivante :



(a)



(b)

Figure V-14 Influence de la température de bio adsorption sur les charbons actifs brutes et activés du : (a) BM ; (b) BC.

Le tableau suivant représente le rendement de la température du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs brutes et activés.

Tableau V-5 Les valeurs de rendement de la température du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs brutes et activés

		BM	BC
%R	Brute	0,70	24
	Calciné	6	16
	ACT H ₃ PO ₄	28	15
	ACT ZNCL ₂	26	59
	ACT KOH	1	1

D'après les résultats obtenues dans le tableau précédant on remarque que pour le BM, la plante brute représente le rendement le plus faible c'est-à-dire la température influe l'égerment ainsi que pour les charbons actifs (calcinés, Act KOH) le rendement est un peu faible para port aux charbons actifs (Act H₃PO₄, Act ZnCl₂).

Pour le BC, le charbon actif (Act KOH) représente le rendement le plus faible, par contre le rendement est très élevé pour le charbon actif (Act ZnCl₂) ou l'influence de la température est remarquable.

Ceci explique l'effet endothermique de bio adsorption où celle-ci est contrôlée par le processus de diffusion. Avec l'augmentation de la température, résulte l'élévation de la mobilité de colorant en solution et la diminution des forces d'attraction où de diffusion de colorant sur la surface active des bios adsorbants. Ce phénomène endothermique de bio adsorption, a été observé aussi pour d'autres matériaux pour le même colorant étudié (Samasekhara et al, 2012 ; Venkat et al, 2013).

V.2.2.6. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation de la bio adsorption du BM et du Rh 6G sur la plante brute et les charbons actifs (calcines, Act H_3PO_4 , Act $ZnCl_2$, Act KOH) est représenté sur la figure V.15 :

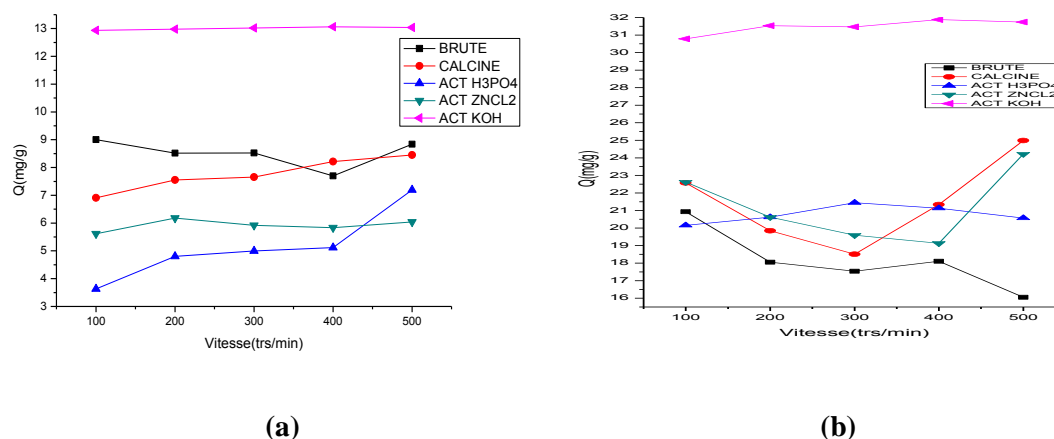


Figure V-15 Influence de la vitesse d'agitation du (a) BM ; (b) BC sur les charbons actifs brutes et activés

D'après la figure V.15 On observe que la variation de la vitesse d'agitation varie complètement la capacité de bio adsorption pour les deux colorants .sauf les plantes activées par KOH et $ZnCl_2$ avec BM et la plante activée par KOH avec BC on remarque que la quantité reste presque constante à les différentes vitesses.

V.2.3. Isotherme de bio adsorption

Afin de tracer les isothermes de bio adsorption, on a porté l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre (maximal) Q (mg/g), pour une concentration initiale variée, de notre polluant, en fonction des concentrations d'équilibre C_e (mg/l).

Les isothermes de bio adsorption sont présentées aux tableaux de l'annexe, alors que les courbes sont présentées par les figures suivantes :

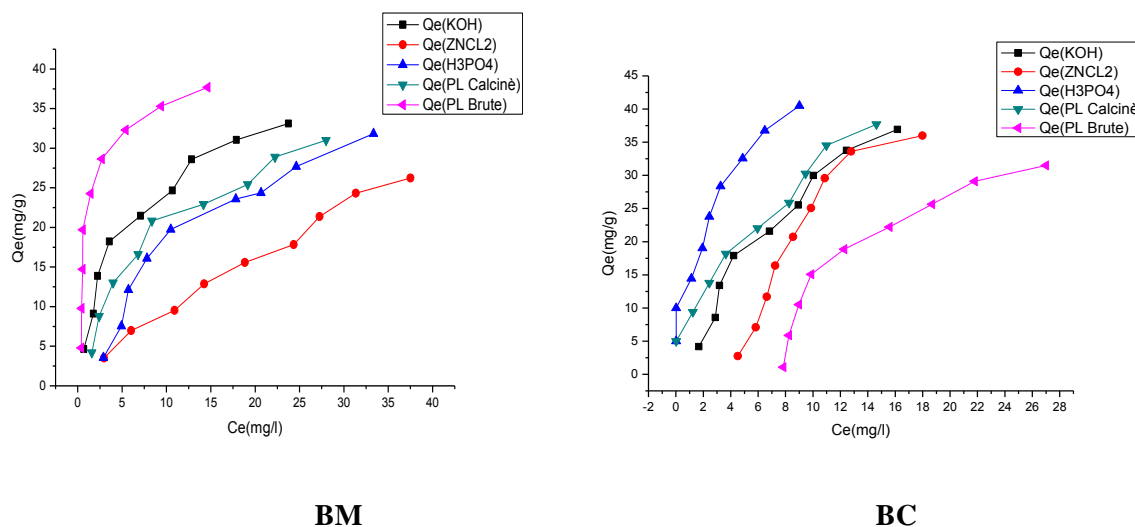


Figure V-16 Classification des isothermes de bio adsorption BM et BC.

Les isothermes de bio adsorption sont classées selon la classification de Gibbs dans le tableau V.6.

Tableau V-6 Classification des isothermes de bio adsorption BM et BC.

BM	BC	Type d'isotherme
PL Brute	Act H ₃ PO ₄ PL Brute Act ZnCl ₂	type L : Indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.
Act KOH Act ZnCl ₂ PL Calcinè Act H ₃ PO ₄	PL Calcinè Act KOH	type S : Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.

V.2.4. Modélisation de la bio adsorption du BM

V.2.4.1. Modélisation de la cinétique de bio adsorption

Pour mieux comprendre le phénomène de bio adsorption des colorants du BM et du BC sur les bios adsorbants étudiés, plusieurs modèles cinétiques ont été appliqué (pseudo premier ordre, pseudo second ordre et pseudo troisième ordre) [57-58]. Le modèle pseudo second ordre (type1) donne un coefficient de corrélation proche de 1.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (III.18, III.19, III.20, III.21 et III.22).

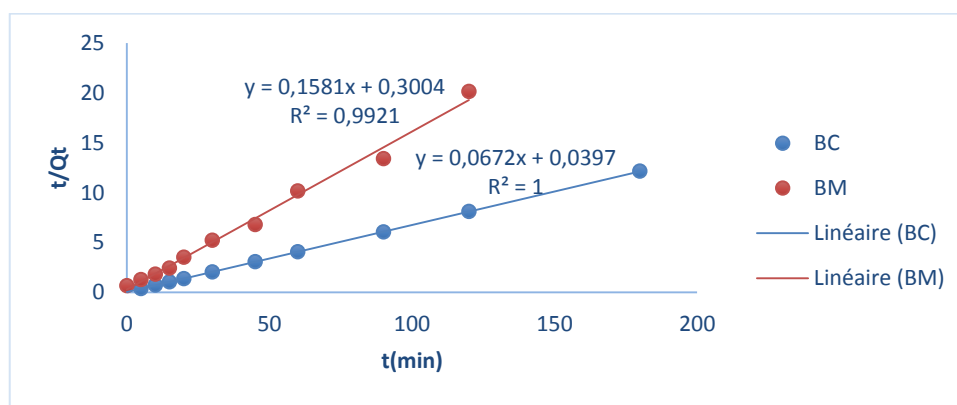


Figure V-17 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante Brute : cas du modèle pseudo-ordre 2.

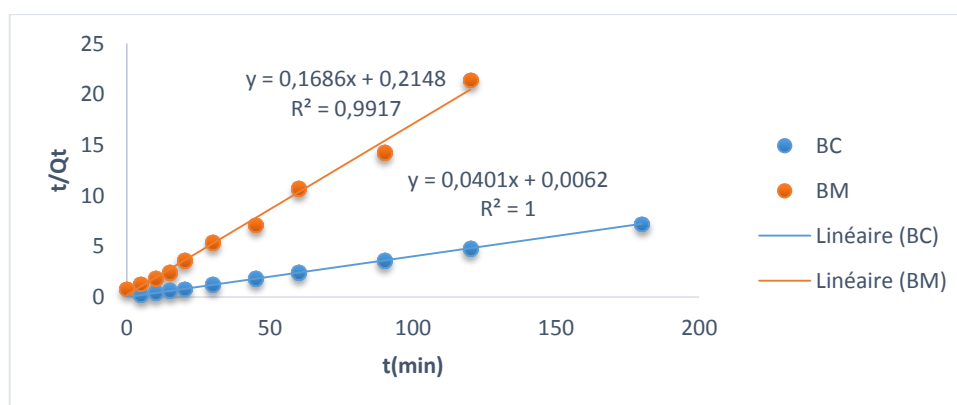


Figure V-18 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante Calcinée : cas du modèle pseudo-ordre 2.

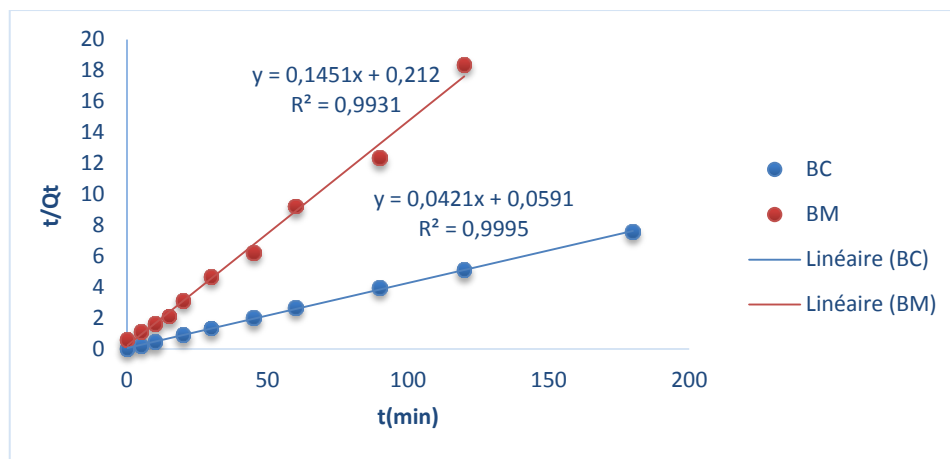


Figure V-19 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante.

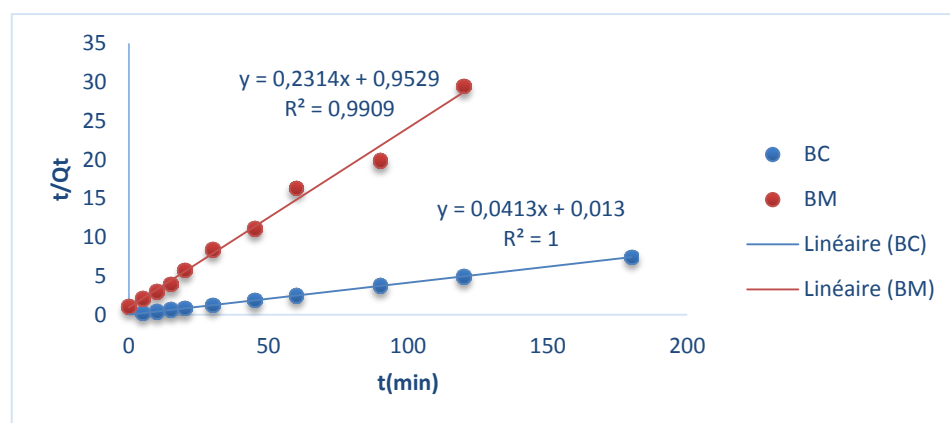


Figure V-20 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante activée par $ZnCl_2$: cas du modèle pseudo-ordre 2.

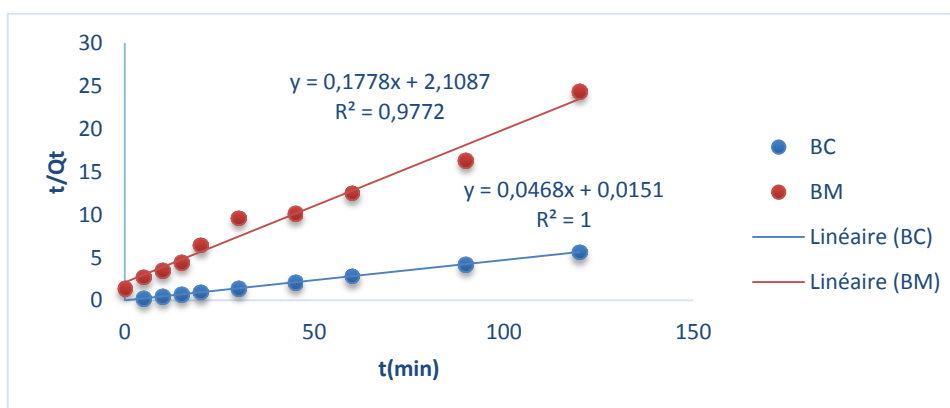


Figure V-21 Modélisation de la cinétique du BM et du BC pour la plante activée par H_3PO_4 : cas du modèle pseudo-ordre 2.

Les données cinétiques expérimentales de bio adsorption ont été analysées en utilisant le modèle pseudo- deuxième ordre décrit par l'équation : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$

Les paramètres K_2 ainsi que les coefficients de corrélation pour les cinq types d'adsorbant sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau V-7 Résultats de modèle Pseudo-second-ordre linéaire de cinétique de la bio adsorption du BM et BC en fonction de temps.

	Modèle pseudo -second		-ordre (Type1)			
	BM			BC		
	$K_2(\text{min}^{-1})$	R^2	Q_{exp}	$K_2(\text{min}^{-1})$	R^2	Q_{exp}
Brute	0,068	0,9999	9,09	0,113	1	14,86
Calciné	0,169	0,9999	8,47	0,0242	1	24,95
Act ZnCl ₂	0,033	0,997	6,17	0,131	1	24,182
Act H ₃ PO ₄	0,0077	0,983	7,40	0,116	1	21,413
Act KOH	0,101	1	9,84	0,029	0,9995	24,091

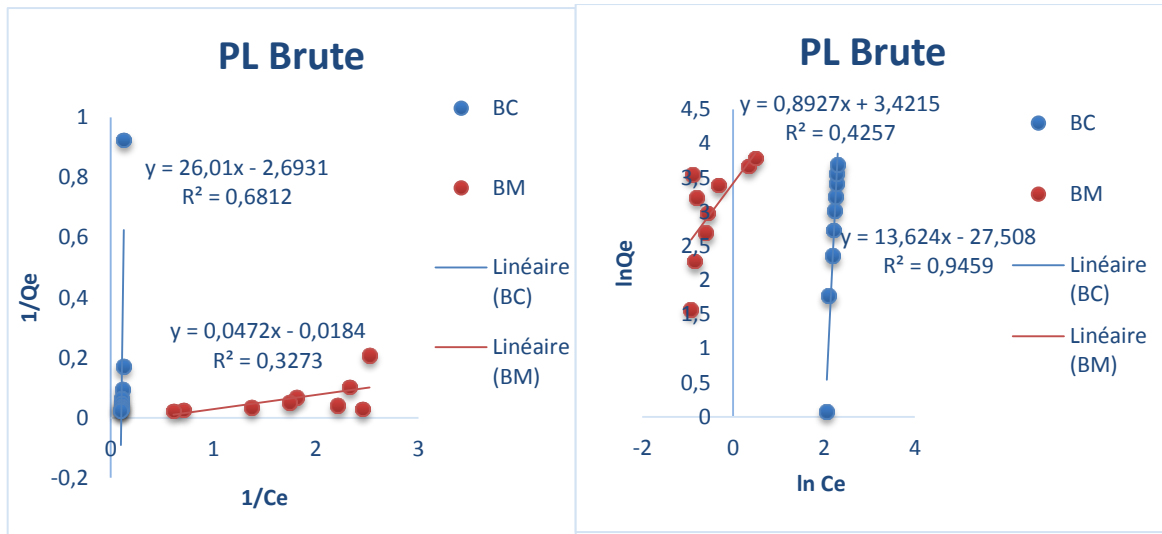
On remarque que le modèle cinétique de pseudo-second ordre (type1) décrit parfaitement les résultats expérimentaux et les coefficients de corrélation obtenus droites sont très proches de l'unité. Ceci confirme la linéarité des droites.

Selon les résultats des constantes de vitesses de réaction (K_2). On remarque que la vitesse de bio adsorption du BM est rapide sur la plante calcinée, et du BC est rapide sur le charbon activé par ZnCl₂ par rapport les autres types d'adsorbant.

V.3. Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants (BM et de BC)

Les isothermes d'adsorption les plus utilisés celle de Langmuir et Freundlich.

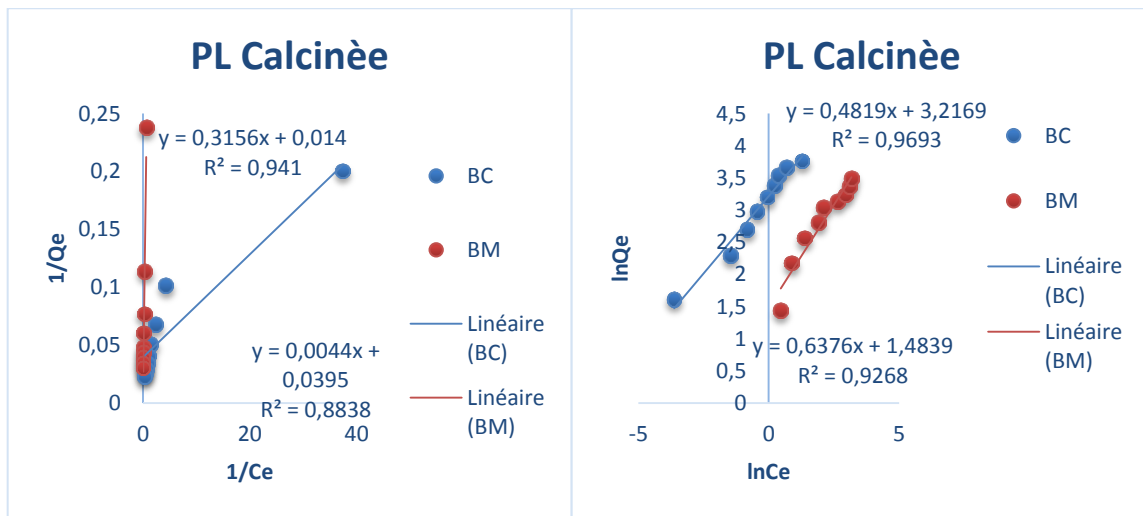
Les figures ci-dessous représentent la modélisation des isothermes d'adsorption du BM et de BC sur les différents adsorbants analysés :



Langmuir

Freundlich

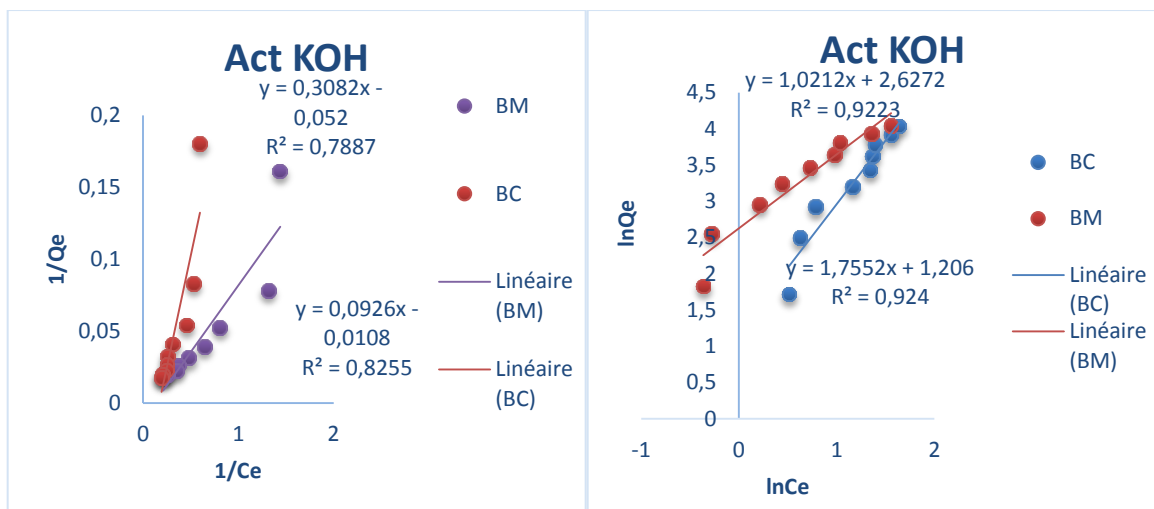
Figure V-22 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur la plante brute.



Langmuir

Freundlich

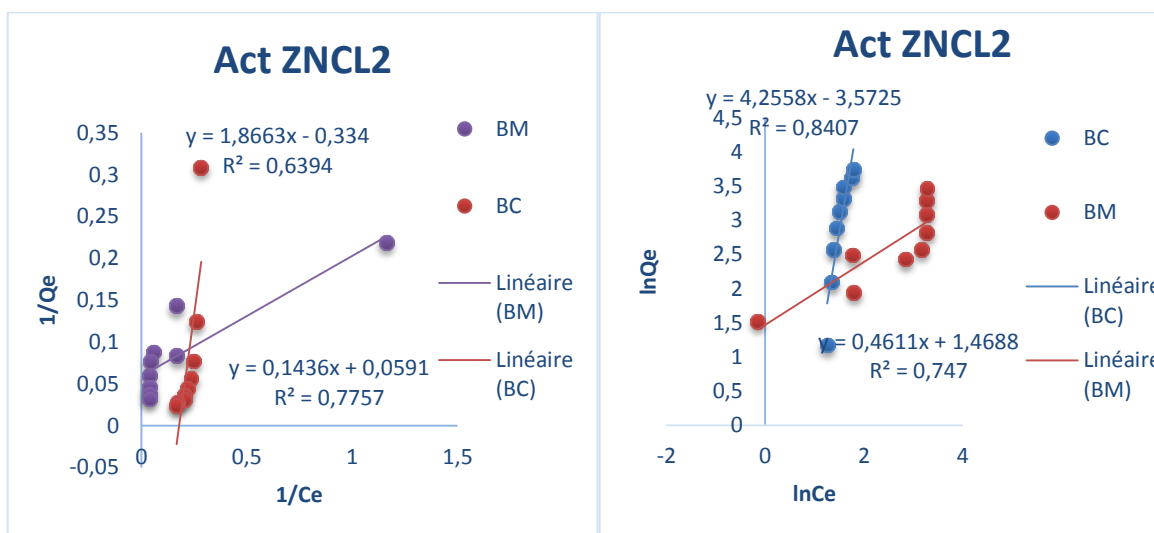
Figure V-23 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur la plante calcinée.



Langmuir

Freundlich

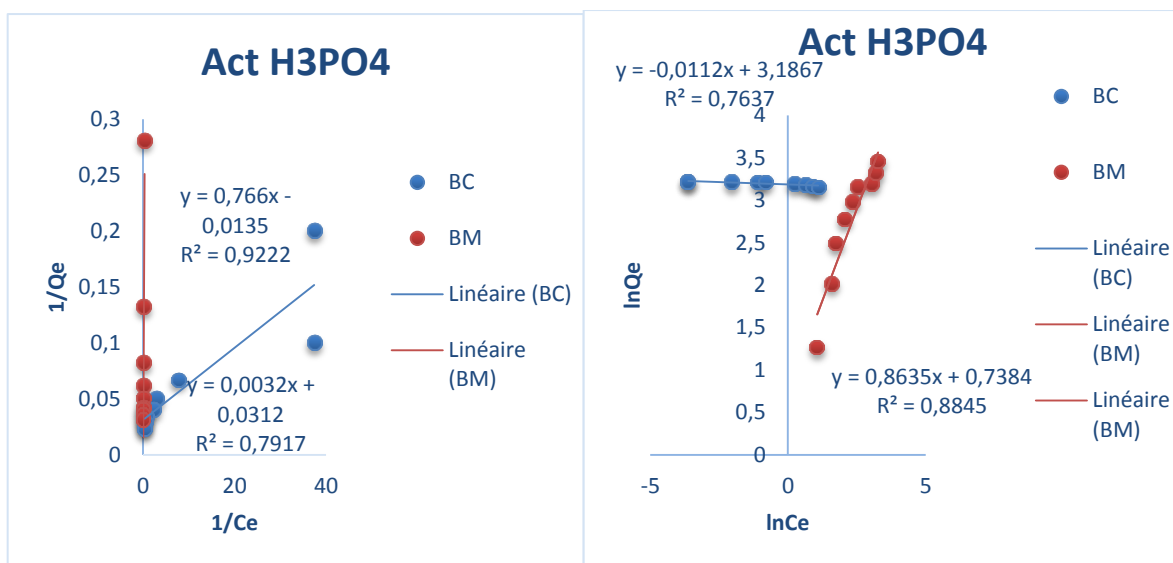
Figure V-24 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur Act KOH.



Langmuir

Freundlich

Figure V-25 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur Act ZnCl2.



Langmuir

Freundlich

Figure V-26 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du BC sur Act H3PO4.

Tableau V-8 Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour la bio adsorption de BM et du BC.

Echantillon	Bleu Méthylène					
	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	R ²	K _L	Q _{max} (mg/g)	R ²	K _f	n
PL Brute	0,327	0,3914	54,347	0,425	30,615	0,8927
PL Calcinée	0,941	0,4444	71,428	0,9268	4,4101	0,6376
Act KOH	0,825	0,1173	92,592	0,9223	13,832	1,0212
Act ZnCl ₂	0,775	0,4125	16,949	0,747	4,3405	0,4611
Act H ₃ PO ₄	0,922	0,1697	76,923	0,8845	2,0925	0,8635

Echantillon	Bleu Cibacete					
	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	R ²	K _L	Q _{max} (mg/g)	R ²	K _f	n
PL Brute	0,6812	0,103	0,371	0,945	1,1309	13,624
PL Calcinée	0,883	8,863	25,641	0,9693	24,928	0,4819
Act KOH	0,7887	0,168	19,230	0,924	3,3400	0,4819
Act ZnCl ₂	0,6394	0,178	2,994	0,8407	0,0280	0,4819
Act H ₃ PO ₄	0,3561	9,687	32,258	0,763	24,208	0,011

Il apparaît à travers ces résultats que les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) obtenu pour le modèle de Freundlich sont supérieures à ceux trouvés par Langmuir, ce qui indique que les résultats des équilibres d'adsorption sont mieux ajustés par le modèle de Freundlich, exception pour le bio adsorbant calciné et Act $ZnCl_2$, Act H_3PO_4 avec le BM où le modèle de Langmuir est mieux adapté que celui de Freundlich.

Le meilleur matériau bio adsorbant pour BM est Act KOH avec une quantité maximale = 92,592 mg/g et une bio adsorption forte $n=1,021$.

Le meilleur matériau bio adsorbant pour BC est Act H_3PO_4 avec une quantité maximale = 32,258 mg/g et une faible bio adsorption $n=0,011$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le procédé de bio adsorption est efficace pour le traitement des eaux polluées par des colorants (BM, BC). Cette dégradation des colorants est effectuée par *Rosmarinus officinalis* à l'état brut, charbon actif et activé par $ZnCl_2$, H_3PO_4 et KOH .

Les matériaux utilisés ont été caractérisés par : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les tests de relargage ont été également déterminés.

La caractérisation de ce matériau a bien montré la possibilité de sa valorisation et sa richesse en sites actifs. Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais de bio adsorption pour le colorant cationique BM et anionique BC ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires a permis de conclure :

- Le pH (pzc) de la plante brute et la plante Act $ZnCl_2$ sont neutres. Le pH (pzc) de la plante calcinée est acide. Le pH (pzc) de la plante Act KOH et la plante Act H_3PO_4 sont légèrement basique.
- Nos cinq bios adsorbants ne libèrent pas de protons en solution aqueuse et qu'ils gardent un pH constant.
- Le DRX montre que la structure de nos échantillons est amorphe faiblement cristallisée.
- La quantité adsorbée de BC avec les cinq échantillons étudiés sont plus grandes que de BM ceci est dû probablement à la différence de caractéristique physico-chimique entre les deux colorants.
- Le temps d'équilibre pour le BM est plus grand que pour le BC.
- Le rendement d'élimination de BC avec la plante calcinée est le plus élevé par rapport aux autres échantillons avec $\%R = 92,30$.
- La quantité adsorbée des deux colorants diminue lorsque la masse de bio adsorbant augmente.
- La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du BM et BC.
- La bio adsorption est maximale à $60^\circ C$.
- La variation de la vitesse d'agitation varie complètement la capacité de bio adsorption pour les deux colorants. Sauf les plantes activées par KOH et $ZnCl_2$ avec BM et la

plante activée par KOH avec BC on remarque que la quantité reste presque constante à les différentes vitesses.

- La bio adsorption est maximale à pH=2 pour BC et à pH=12 pour BM exception pour la p brute.
- Le modèle de pseudo-second-ordre est le modèle établi dans cette étude pour simuler les cinétiques bios adsorbants la bio adsorption des deux colorants (BM,BC) avec un facteur de corrélation $R^2=0.998$.
- Le modèle de Freundlich est plus probable pour modéliser l'adsorption des deux polluants. Exception pour les matériaux (PL Calcinée, Act $ZNCL_2$ et Act H_3PO_4) avec BM ou le modèle de Langmuir est mieux celui de Freundlich.
- Le meilleur matériau bio adsorbant pour BC est Act H_3PO_4 avec une quantité Maximale égale à 32,258 mg/g et une faible bio adsorption $n=0,011$.
- Le meilleur matériau bio adsorbant pour BM est Act KOH avec une quantité Maximale égale à 92,592mg/g et une bio adsorption forte $n=1,021$.

Bibliographie

- [1] : P **Wuithier**, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972.
- [2]: [http://fr.wikipedia.org/w/index.php title=Charbon_actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php%20title=Charbon_actif&oldid=75679853).
- [3]: <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>.
- [4] : C.E. **Chitour**, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).
- [5] : E. **Koller**, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366.
- [6] : F. **Al Mardini**, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, Septembre (2008).
- [7]: **M.CHARLFSWORTH JOHN**, Interactions of Clay minéraux with organic nitrogen compounds realised by Kerogen pyrolysis *Geochim. cosmochimi, arta*, Vol.50 ; N°7, p1431-1435 (1968).
- [8]: **BOULLARD (2010)** : BOUDJEMAA Nour Elyakin et BEN GUEGUA Hadjer, L'effet antibactérien de *Nigella Sativa*. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [9]: **GONZELEZ-TRUJANO, M E. et al (2007)** : Evaluation of antinociceptive effect of *Romarin officinalis* L.using three différent experimental models in rodents .*J theopharmacol.* 111:476-482.
- [10]: **QUEZEL P., SANTA S(1963)**: Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Tome II, CNRS, Paris, (1963) : pp 600.
- [11]: **HENRICH, et al (2006)** : Ethnobotany and Flavonoids-potent and versatile.
- [12]: **ADSERSEN et al (2006)**: Screening of plants used in Danish folk medicine to treat memory dysfunction for acetylcholinesterase inhibitory activity. *J Ethnopharmacol*104:418-422.
- [13]: **TSAI et al (2007)**: In vitro inhibitory effects of rosemary extracts on growth and glucosyltransferase activity of streptococcus sodrinus .*Food chem.* (in press).
- [14]: **WECKESSER et al (2007)** : Screening of plant extracts for antimicrobial activity against bacteria and yeast with dermatological relevance. *Phytomedicine*.(In press).
- [15]: **SEBROTYNEK et al (2005)** : Comparison of natural rosemary extract and BHAIBHT for relative antioxidant effectiveness in pork sausage. *Meat science* .69:289-296.

- [16]: **SACCHETTI, et ses Collaborateurs** (2005) : Growing in Argentina. Bioresource Technology. (In press).
- [17]: **AFSSAPS(MAI 2008)** : Définition présente dans l'introduction des recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles de [archive] [PDF] (18-1-2013).
- [18]: **Gui J et al** (2007) : Mosquito repellent activity of essential oils of aromatic plants.
- [19]: **SEBROTYNEK et al (2005)** : Comparison of natural rosemary extract and BHAIBHT for relative antioxidant effectiveness in pork sausage. *Meat science* .69:289-296.
- [20]: **WANG et al (2008)** : Antioxidative activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil compared to its main components. *Food Chem*. 108:1019-1022.
- [21]: **BALENTINE et al (2006)** : The pre-and post-grinding application of rosemary and its effects on lipid oxidation and during storage of ground beef. *Meat Science*.73, p.413-421.
- [22]: **ATIK BEKKARA et al (2007)**: Composition chimique de L'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L poussant à l'état spontané et cultivé de la région de Tlemcen. *Biologie & santé* .7 :6-11.
- [23]: **ADSERSEN et al (2006)**: Screening of plants used in Danish folk medicine to treat memory dysfunction for acetylcholinesterase inhibitory activity. *J Ethnopharmacol*104:418-422.
- [24]: **BALENTINE et al (2006)** : The pre-and post-grinding application of rosemary and its effects on lipid oxidation and during storage of ground beef. *Meat Science*.73, p.413-421.
- [25]: **MARIE ELISABETH, LUCCHESI, FARID CHEMAT, and JACQUELINE SMADJA(2004)** : Flavour And Fragrance Journal Flavour Fragr. J.; 19: 134-138.
- [26]: **BELAKHDAR, J (1997)** : La pharmacopée marocaine traditionnelle. Idis PRESS (Ed). Paris, p. 764.
- [27]: **BELOUED, A (1998)** : Plantes médicinales d'Algérie. 2^{ème} Edition .Office des publications.
- [28]: **Welham A.**, The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour*. 116 (2000) 140-143.
- [29]: **Zollinger H.**, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [30]: Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.

- [31]: **Zhenwang L., Zhenlu C.,** Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non- Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- [32] : **Guivarch E.** Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [33] :**Servais P.** La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre 1999, p. 49.
- [34]: **Greene J.C., Baughman G.L.,** Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28 (1996) 23-30.
- [35]: **Little L.W., Chillingworth M.A.,** in Reports on selected dyes and their effect, Editor :, American Dye Manufacturers Institute, 1974, New York.
- [36]: **Clarke A.E., Anliker R.,** Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin.
- [37]: **Specht K., Platzek T.,** Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 91 (1995) 352-359.
- [38] **Brown M.A., DeVito S.C.,** Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 23 (1993) 249-324.
- [39]: **Chung K.T., Fluk G.E.,** Andrews A.E., Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbio.* 42 (1981) 641-648.
- [40]: **Reid T.M., Morton K.C., Wang C.Y., King C.M.,** Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems, *Environ. Mutagenicity* 6 (1984) 705-717.
- [41]: **Rosenkranz H.S., Klopman G.,** Structural basis of the mutagenicity of phenylazoaniline dyes, *Mutat. Res.* 221 (1989) 217-234. Références bibliographiques *Thèse de Doctorat* 155
- [42]: **Rosenkranz H.S., Klopman G.,** Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (1990) (2) 137-146.
- [43]: **Cartwright R.A.,** Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *Environ. Health Persp.* (1983) 4913- 4919.

- [44]: **Chung K.T., Cerniglia C.E.**, Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.* 277 (1992) 201-220.
- [45]: **Jung R., Steinle D., Anliker R.**, A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30 (1992) 635-660.
- [46]: **Easton J.R.**, The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.
- [47]: **Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D.**, Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 173-180.
- [48]: **Lin S.H.**, Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 57 (1993) 387-391.
- [49]: **Ramakrishna K.R., Viraraghavan T.**, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 189-196.
- [50]: **McKay G., Ramprasad G., Mowli P.**, Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 (1987) 375-377.
- [51]: **Taylor J.S., Jacobs E.P.** *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- [52]: **Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E.**, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [53]: **Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C.**, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3733-3738.
- [54]: **Anselme C., Jacobs E.P.**, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401-1087.
- [55]: **Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C.**, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358. *Références bibliographiques Thèse de Doctorat* 156.
- [56] : **Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J.**, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 (2003) 967-973.

[57]: **López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M.** Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135–149.

[58]: **Loehr R.C.**, Pollution Control for Agriculture. Academic Press, 1977, New York, NY, p. 382.

Annexes

Etude paramétrique

1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de BM et de BC

□ Bleu de Méthylène (BM)

t (min)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
0	0	0	0	0	0
5	7,53	6,22	3,49591	4,7891566	8,49757
10	7,89	7,83	3,689345	4,8278435	8,86233
15	8,16	8,17	4,341494	4,9825909	9,1663
20	8,22	8,27	4,529402	5,071018	9,415
30	8,48	8,32	4,662043	5,2036587	9,5808
45	8,6	8,36	4,684149	5,3639328	9,59185
60	8,84	8,45	5,938709	5,413673	9,63054
90	8,87	8,44	7,193268	5,5186802	9,77976
120	8,96	8,43	7,370123	6,0381895	9,73555
180	8,94	8,41	7,381176	6,1100365	9,79634

t (min)	Ce (Brute)	Ce (Calciné)	Ce (ACTH3PO4)	Ce (ACTZNCL2)	Ce (ACTKOH)
0	0	0	0	0	0
5	4,93920637	7,56991268	13,0081795	10,4216867	3,00486349
10	5,59135625	4,3644302	12,6213109	10,344313	2,27533989
15	3,67912015	3,65701337	11,3170112	10,0348182	1,66740356
20	4,14336244	3,46910578	10,941196	9,85796397	1,17000111
30	3,43594562	3,36962529	10,6759147	9,59268266	0,83839947
45	2,78379573	3,2701448	10,6317011	9,27213441	0,81629269
60	2,31955344	3,10434398	8,12258207	9,17265392	0,73891898
90	2,4521941	3,11539737	5,61346303	8,96263955	0,44047751
120	2,06532552	3,14855753	5,25975461	7,92362109	0,52890461
180	2,10953907	3,17066431	5,23764784	7,77992705	0,40731734

□ **Bleu de Cibacete (BC)**

t (min)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
0	0	0	0	0	0
5	13,63	24,32	20,61870504	22,9825283	22,2631038
10	13,73	24,58	20,72147996	23,7533402	22,3144913
15	14,2	24,68	20,82425488	23,8047276	22,3658787
20	14,4	24,88	20,97841727	23,8561151	22,4686536
30	14,61	24,83	21,08119219	23,9075026	22,5200411
45	14,66	24,78	21,18396711	23,9075026	22,5200411
60	14,76	24,88	21,23535457	24,061665	22,8797533
90	14,86	24,94	21,3381295	24,1644399	23,5477903
120	14,81	24,88	21,28674203	24,2158273	23,8047276
180	14,81	24,94	21,38951696	24,1644399	24,061665

t (min)	Ce (Brute)	Ce (Calciné)	Ce (ACTH3PO4)	Ce (ACTZNCL2)	Ce (ACTKOH)
0	0	0	0	0	0
5	22,7399794	1,36279548	8,76258993	4,03494347	5,47379239
10	22,5344296	0,84892086	8,55704008	2,49331963	5,37101747
15	21,6094553	0,64337102	8,35149024	2,39054471	5,26824255
20	21,1983556	0,23227133	8,04316547	2,28776978	5,0626927
30	20,7872559	0,33504625	7,83761562	2,18499486	4,95991778
45	20,684481	0,43782117	7,63206578	2,18499486	4,95991778
60	20,4789311	0,23227133	7,52929085	1,87667009	4,24049332
90	20,2733813	0,1294964	7,32374101	1,67112025	2,90441932
120	20,2733813	0,23227133	7,42651593	1,56834532	2,39054471
180	20,0678314	0,1294964	7,22096608	1,67112025	1,87667009

2. Effet de la masse

□ **Bleu de Méthylène (BM)**

m (mg)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
0,01	35,118	32,14	25,74444567	20,5493534	37,637891
0,02	18,808	16,3	13,65701337	8,48402785	18,8410523
0,03	12,332	10,96	9,392063668	6,58450315	12,5754394
0,04	9,282	8,41	7,193268487	5,09312479	9,2768321
0,06	6,313	5,56	3,999668398	4,25021186	6,11823441
0,08	4,483	4,15	2,894744114	3,17936885	4,34273792
0,12	3,13	2,76	1,852455694	2,75330681	2,85831399

□ **Bleu de Cibacete (BC)**

m (mg)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
0,01	50	97,9	83,91366906	96,8633094	91,3134635
0,02	23	49,16	43,29290853	48,2261048	47,8150051
0,03	13	33,18	27,83418979	32,1507366	31,4655704
0,04	12,76	24,27	21,69784173	24,3186023	23,0339157
0,06	7,75	15,66	14,3967112	16,04111	14,6707777
0,08	4,96	11,49	10,74614594	11,8509764	10,8746146
0,12	0,5	7,45	7,249743063	7,95203837	7,18122645

3. Effet de Concentration initiale

□ **Bleu de Méthylène (BM)**

C (mg/L)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
10	4,802	4,2	3,552835194	4,56974688	6,20352972
20	9,785	8,79	7,541450204	6,98878081	12,8259828
30	14,724	13,01	12,14352824	12,0385211	19,1757857
40	19,713	16,6	16,09898309	11,3736598	25,6287535
50	24,774	20,82	19,75046977	13,0852769	31,9490807
60	29,636	22,91	23,58433735	16,8251907	38,2178254
70	34,796	25,42	24,36746988	21,8638775	44,7813271
80	39,929	28,88	27,68735492	26,8251907	50,7479459
90	44,581	33,05	31,83071736	31,747817	56,8324675

□ **Bleu de Cibacete (BC)**

C (mg/L)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
10	1,24	6,64	5,089414183	3,23946557	5,5525865
20	6,08	13,18	10,14080164	7,72559096	12,0822199
30	10,88	19,71	15,55190134	13,8047276	18,5433368
40	15,26	26,24	20,39773895	19,1130524	24,5248373
50	20,46	32,7	24,88386434	23,2394656	30,7804042
60	25,52	39,16	29,36998972	27,5714286	37,3785543
70	30,21	45,69	34,06166495	32,5714286	43,9767044
80	35,16	52,02	38,75334018	37,1089414	50,1637547
90	40,11	57,58	43,49640288	42,3658787	56,5563549

4. Effet de la vitesse d'agitation□ **Bleu de Méthylène (BM)**

V (tour/min)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
100	9,000497402	6,911407	3,634077595	5,61816072	12,9365167
200	8,514148336	7,552504	4,800210014	6,1818835	12,9807303
300	8,525201724	7,657511	4,999170996	5,92212888	13,0175749
400	7,696197635	8,215707	5,115231568	5,83370178	13,0617884
500	8,840223278	8,447828	7,19327	6,03818946	13,0396817

□ **Bleu de Cibacete (BC)**

V (tour/min)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
100	20,92995789	22,57143	20,15621788	22,622816	30,7804042
200	18,05432885	19,84789	20,61870504	20,618705	31,534087
300	17,54082366	18,51182	21,44090442	19,5909558	31,4655704
400	18,10567937	21,33813	21,13257965	19,1284687	31,8766701
500	16,05165862	24,98664	20,56731757	24,2158273	31,7396369

5. Effet de pH□ **Bleu de Méthylène (BM)**

PH	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
2	9,647	8,05	3,796990496	8,78495634	11,433256
4	9,072	8,98	4,324973601	5,65684757	12,0964592
6	9,266	8,57	4,62592397	5,70658782	11,4553627
8	9,227	8,78	4,156019007	6,10450978	12,3764784
10	9,24	8,86	7,50343189	6,58533215	12,3322648
12	8,006	9,14	9,087381204	8,85680336	12,413323

□ **Bleu de Cibacete (BC)**

PH	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
2	16,86742035	33,16	24,83247688	22,1603289	32,5618362
4	14,81192189	32,42	21,23535457	22,8283659	31,7396369
6	19,02569373	30,98	23,23946557	19,4367934	31,2600206
8	21,28674203	32,63	20,77286742	21,5950668	30,0267215
10	16,86742035	30,92	20,41315519	18,5632066	28,1767729
12	19,43679342	29,48	22,46865365	21,5436793	28,1767729

6. Effet de température□ **Bleu de Méthylène (BM)**

T (°C)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
20	8,939703769	8,447828	7,193268487	7,093788	13,0396817
30	8,945230463	7,955952	9,542113408	9,16077153	13,0838952
40	8,994970709	8,370454	8,215706864	9,23814524	13,1354777
50	8,989444015	8,392561	9,724494308	9,58080027	13,1649534
60	9,006024096	8,475461	10,03951586	9,71344092	13,2091669

□ **Bleu de Cibacete (BC)**

T (°C)	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
20	13,27029805	21,0298	21,3381295	7,77183967	31,7396369
30	14,14388489	19,12847	21,23535457	11,7286742	31,8081535
40	18,76875642	19,23124	24,47276465	13,7841727	32,0137033
50	17,38129496	18,97431	24,11305242	14,5549846	32,1507366
60	17,53545735	17,63823	24,98663926	19,0770812	32,2877698

7. pH isoélectrique (pzc)

PH	Qe (Brute)	Qe (Calciné)	Qe (ACTH3PO4)	Qe (ACTZNCL2)	Qe (ACTKOH)
2	0,23	0,24	0,11	0,36	0,12
4	0,4	4,9	0,14	2,4	2,09
6	0,82	2,93	-2,74	0,93	0,37
8	-1,05	1,3	-4,66	-0,89	-0,06
10	-1,08	-0,37	-6,64	-2,75	-1,72
12	-3,72	-0,11	-1,65	-0,18	-0,11

8. Test de relargage

t (min)	PH(Brute)	PH(Calciné)	PH (ACTH3PO4)	PH (ACT ZNCL2)	PH (ACT KOH)
0	6,32	8,12	4,31	6,04	7,95
5	6,41	8,16	4,28	6,06	8,02
10	6,45	8,18	4,25	6,08	8,08
15	6,49	8,2	4,23	6,09	8,12
20	6,5	8,21	4,2	6,1	8,14
30	6,52	8,22	4,18	6,12	8,15
45	6,54	8,23	4,17	6,12	8,16
60	6,55	8,23	4,16	6,13	8,17
90	6,55	8,24	4,15	6,13	8,17
120	6,55	8,24	4,15	6,13	8,18
180	6,55	8,24	4,14	6,13	8,18

9. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

	Modèle pseudo- Premier -Ordre (Type1) $\log(qe-qt) - \log(qe) = (k_1*t)/2.303$					
	BM			BC		
	$K_1(min-1)$	R^2	Q_{exp}	$K_1(min-1)$	R^2	Q_{exp}
Brute	-574,04578	0,252	9,09	-135,42100	0,5509	14,86
Calciné	-1034,0700	0,1816	8,47	-106,09460	0,4299	24,95
Act ZnCl ₂	-2006,6960	0,7159	6,17	-133,82502	0,7037	24,182
Act H ₃ PO ₄	-2154,2952	0,3172	7,40	-105,12043	0,5606	21,413
Act KOH	-840,31864	0,1802	9,84	-173,57250	0,8046	24,091