

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 : Procédés de traitement des effluents et protection de
l'environnement

Intitulé du mémoire

**Développement d'un système hybride couplant
la coagulation-floculation à l'adsorption en
utilisant des biomatériaux pour l'élimination des
colorants de l'industrie textile**

Présenté par :

BOAUFIA Asma

HADRI Yasmine

Encadré par :

Mr.B.BOUZID

Année universitaire 2015/2016

RESUME

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination d'un colorant avec une coagulation- floculation seul on utilisant le chitosane comme biocoagulant en raison de sa grande capacité a complexer et a fixer une large gamme de polluants sous sa forme soluble, ce référant certaine travaux la capacité d'élimination du chitosane comme coagulant primaire est relativement faible , alors pour l'amélioration de procédé on a opté a une combinaison de deux procédés très utiliser dans le traitements des eaux : coagulation et adsorption avec une adsorption par un biosorbant largement disponible au nord Algérien l'ammi visnaga.

Dans notre étude on s'intéresse a l'étude de l'effet de quelque paramètre qui peut influé sur le rendement d'élimination des deux procédés.

Mots clés :

Coagulation-Floculation, Chitosane, Adsorption, Khella, Bleu de méthylène.

ABSTRACT

The objective is to work the study of the elimination of a dye with a coagulation-flocculation is only using chitosan as biocoagulant because of its great capacity to complex and fix a wide range of pollutants in its soluble form this reference work some of the chitosan removal capability as the primary coagulant is relatively low, so for the improvement process we chose a combination of two very processes used in the water treatment: coagulation and adsorption with adsorption a widely available biosorbent north the Algerian ammi visnaga.

In our study we are interested in studying the effect of any parameter that may influence on the two methods removal efficiency.

Key words:

Coagulation-Flocculation, Chitosan, Adsorption, Ammi visnaga, Methylene blue.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة القضاء على الصبغة بالتخثر-التلبد, و هذا باستخدام الشيتوزان كمخثر حيوي بسبب قدرته الكبيرة وتحديد مجموعة واسعة من الملوثات في شكله القابلة للذوبان , إشارة معينة تعمل قدرة التخلص من الشيتوزان كمخثر رئيسي منخفضا نسبيا , و لتحسين عملية اخترنا مزيج من اثنين من العمليات ذاتها المستخدمة في معالجة المياه : التخثر و الامتزاز مع ممتز حيوي الخلة المتواجدة على نطاق واسع في شمال الجزائر.

في دراستنا ونحن مهتمون في دراسة تأثير بعض المعايير التي قد تؤثر على نسبة الإزالة من طريقتين.

كلمات البحث :

تخثر- تلبد , الشيتوزان , الامتزاز , الخلة , أزرق الميثيلين.

Remerciement

Toute notre parfaite gratitude et remerciement à Allah le plus puissant qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour élaborer ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer tous nos reconnaissances à notre promoteur Monsieur B.BOUZID de nous avoir encadrées, orientées et notre Co-promoteur Madame Chikhi Sara, qui à su nous conseiller par ses critiques constructives et nous guider dans notre travail.

Nous remercions énormément Mr. Khelaf pour nous accueillir dans son laboratoire.

Nous profonds remerciements les ingénieurs de laboratoire Génie chimique Mr Nabile et madame Samia pour sa contribution et son aide dans ce projet.

Nous vifs remerciements vont également à nos officiers d'encadrement et tous nos amis(es) et collègues pour leur soutien moral tout au long de la préparation de ce mémoire.

Nos remercions les membres de jury qui nous feront l'honneur de juger ce travail.

Dédicaces

D'abord Je remercie dieu le tout puissant qui ma donnée la force et le courage de réaliser ce modeste travail.

*Je dédie mon travail à mon très cher père **MOHAMED** pour ses encouragements, son soutient, surtout pour son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études, merci père.*

*Et ma très chère mère **HOURIA** qui m'a donné l'espoir de vivre, et qui m'a soutenu durant toute ma vie, merci maman.*

*Comme je le dédie à mes adorables sœurs : **ASSIA** et **AYA** et mes chers frères **AHMED** et **ABDERRAHMEN***

*Même je dédie ce mémoire aussi à toute la famille **BOUAFIA** et la famille **LAHMAR**,*

*A M^{elle} **HADRI YASMINE** ma binôme de ce travail que je lui Souhaite le bon courage, et une belle vie.*

*Et à mon meilleur ami : **BOUAFIA AMEUR***

*Et mes chères amies : **CHAFIKA, IMEN, IHCENE, SABRINA, MAROUA, NOURA, MAYA DALEL.***

Et à tous si qui nous aide de prés et de loin a réalise ce travail .A toute la promotion 2016.

BOUAFIA ASMA

Dédicaces

A mes très chers parents,

*Ma mère pour m'avoir mis au monde et pour m'avoir accompagné tout
le long de ma vie. Je lui dois une fière chandelle.*

*Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici. J'espère
toujours rester fidèle aux valeurs morales que vous m'avez apprises.*

*A mes frères : MOUAAADH, ABDELHAK, ABDERAHIME,
HATEM*

Pour votre soutien et encouragements,

*A M^{elle} BOUAFIA ASMA ma binôme de ce travail que je lui
Souhaite le bon courage, et une belle vie.*

A mes chères amies et mes collègues.

A toutes ma familles tous ceux qui me sont chers.

HADRI YASMINE

TABLE DES MATIERES

RESUME

ABSTRACT

الملخص

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : COAGULATION-FLOCCULATION DES COLORANTS PAR CHITOSANE	3
I. Coagulation- floculation	3
II. Les coagulants et flocculants d'origine naturel	8
III. Le Chitosane	9
IV. Mécanismes de la coagulation- floculation avec le chitosane	10
V. Coagulation-floculation des colorants par chitosane	11
CHAPITRE II : ADSORPTION DES COLORANTS PAR AMMI VISNAGA	13
I. Adsorption	13
II. Le principe de l'adsorption	13
III. Cinétique et processus d'adsorption	13
IV. Les types d'adsorption	14
V. Les facteurs influençant l'adsorption	15
VI. Les différents types d'adsorbants	16
VII. L'adsorption sur supports biologiques « la biosorption »	16
VIII. Ammi Visnaga	18
IX. Application de l'ammi visnaga à la biosorption	19
X. Adsorption des colorants	19
XI. Mécanisme d'adsorption des colorants	19
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES	21
I. Les produits et matériels	21
II. Préparation des solutions	22
III. Le biosorbant	25

IV.	Application à la coagulation-floculation	26
V.	Application à l'adsorption	26
VI.	Influence de la concentration initiale	26
VII.	Elimination du BM par le système Chitosane/Ammi Visnaga (Ch/AV)	27
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS		29
I.	Point isobestique du colorant utilisé	29
II.	Etablissement de la courbe d'étalonnage	29
III.	Application à la coagulation- floculation	30
IV.	Application à l'adsorption	32
V.	Elimination du BM par le système chitosane /Ammi Visnaga (Ch/AV)	36
CONCLUSION		39
REFERENCES		
ANNEXE		

LISTE DES ILLUSTRATION ET GRAPHIQUE

Figure I.1:	La coagulation-floculation.....	3
Figure I.2:	Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation...	5
Figure I.3:	Adsorption et pontages à l'aide d'un polymère.....	5
Figure I.4:	Structure chimique de chitine et de chitosane.....	10
Figure I.5:	Procédé de coagulation-floculation au chitosane.....	11
Figure II.1:	La cinétique et le processus de l'adsorption.....	14
Figure II.2:	La plante Ammi visnaga.....	18
Figure II.3:	Structure chimique de le khellin.....	18
Figure III.1:	Préparation de la solution du chitosane.....	23
Figure III.2:	Structure de bleu de méthylène.....	24
Figure VI.1:	Influence de pH sur l'absorbance maximal de BM	29
Figure VI.2:	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à 25mg/l.....	30
Figure VI.3:	Elimination de différentes concentrations de la solution colorée en fonction du dosage en coagulant.....	32
Figure VI.4:	Cinétiques d'adsorption du BM sur l'Ammi Visnaga (AV) � pH = 4.09, T = 22 �C, m _{AV} = 2g.....	33
Figure VI.5:	Cinétiques d'adsorption du BM sur AV pour différentes concentrations initiales en fonction du temps à pH = 4.09, T = 22 �C, m _{AV} = 2g.....	34
Figure VI.6:	Cinétiques de biosorption du BM par différentes concentrations d'AV en fonction du temps à pH = 4.09, T = 22 �C, C ₀ = 25mg.L ⁻¹ ...	35
Figure VI.7:	Taux d'élimination du BM en fonction de la concentration en AV...	36

LA LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1:	Les principaux flocculants utilisés dans le traitement des eaux.....	7
Tableau I.2:	Quelque colorant éliminé par coagulation-floculation avec le chitosane..	12
Tableau II.1:	Les différences entre les deux types d'adsorption.....	15
Tableau III.1:	Produits et matériels utilisés.....	21
Tableau III.2:	Principale caractéristique de chitosane.....	22
Tableau III.3:	Caractéristique physico-chimique du bleu de méthylène.....	24
Tableau III.4:	Principale caractéristique d'Ammi visnaga.....	25
Tableau III.5:	Conditions opératoires de la coagulation-floculation.....	26
Tableau III.6:	Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la concentration initiale.....	27
Tableau VI.1:	Absorbances du bleu de méthylène en fonction de la concentration..	30
Tableau VI.2:	Rendement d'élimination du colorant par la coagulation-floculation..	31

ABREVIATION ET SYMBOLE

DCO	demande chimique en oxygène
DDA	degré de désacétylation
λ_{\max}	longueur d'onde maximal
BM	Bleu de méthylène
Ch	Chitosane
AV	Ammi visnaga
%R	Rendement
C_0	Concentration initial
%E	pourcentage d'élimination
Abs ₀	l'absorbance initial
Abs _f	l'absorbance final
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Le sulfate d'aluminium (alun)

INTRODUCTION

INTRODUCTION

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 [1]. 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 [2]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquide. Plusieurs types sont très toxiques, carcinogène, mutagène et difficilement biodégradables [3,4].

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 [5,6], la coagulation-floculation [7], les traitements biologiques [8], la séparation membranaire [9] et l'oxydation chimique [10].

En traitement des eaux, la coagulation et la floculation sont des traitements qui visent à optimiser l'élimination des particules en suspension par le procédé de décantation et filtration. Ces traitements favorisent l'agrégation des particules colloïdales en larges et denses agrégats, malgré la grande utilisation des coagulants et flocculants chimiques mais elles constituent une source de pollution secondaire, pour minimiser ces problèmes beaucoup de travaux ont montrés l'efficacité des composés d'origines naturels qui peut étre utilisées comme choix alternatives aux ces coagulants et flocculants chimiques.

Récemment, les recherches se sont orientés vers l'étude des produits chitineux et leurs dérivés, en particulier le chitosane qui se révèle le plus attractif économiquement. Ses propriétés intrinsèques, son abondance, se biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation pour une dépollution respectueuse de l'environnement [11,12].

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traité les eaux colorées et élimination les odeurs et les polluants organiques. Malheureusement, la plupart des

systemes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif malgré son cout 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 couteux et largement disponibles. En effet, la performance et l'efficacité de cette technique, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son cout, son abondance, sa régénération, etc. [13,14].

Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de matériaux nouveaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature ils comprennent les algues des déchets de fruits de mer : la chitine.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des colorants par deux procédés physico-chimique : coagulation-floculation par le chitosane, adsorption par un bio- sorption Ammi Visnaga.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- I. Coagulation floculation des colorants par le chitosane.
- II. Adsorption des colorants par Ammi Visnaga.
- III. Le chapitre III présente l'ensemble d'appareillage utilisé et les modes opératoires suivis lors de cette étude.
- IV. Le chapitre IV sera consacré à la discussion et de nos résultats.

CHAPITRE I
COAGULATION-FLOCCULATION
DES
COLORANT

Une des opérations physico-chimique les plus utilisées en matière de traitement des eaux, aussi bien industrielles que domestiques est la coagulation, c'est un traitement qui permet d'éliminer tous ou une partie des polluants des effluents, mais plusieurs études on montres que cette technique peut engendrer un autre types de pollution a cause de choix de types de coagulant.

VI. 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 le traitement biologique, elle peut aussi être utilisé comme procédé principale de traitement [15].

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.

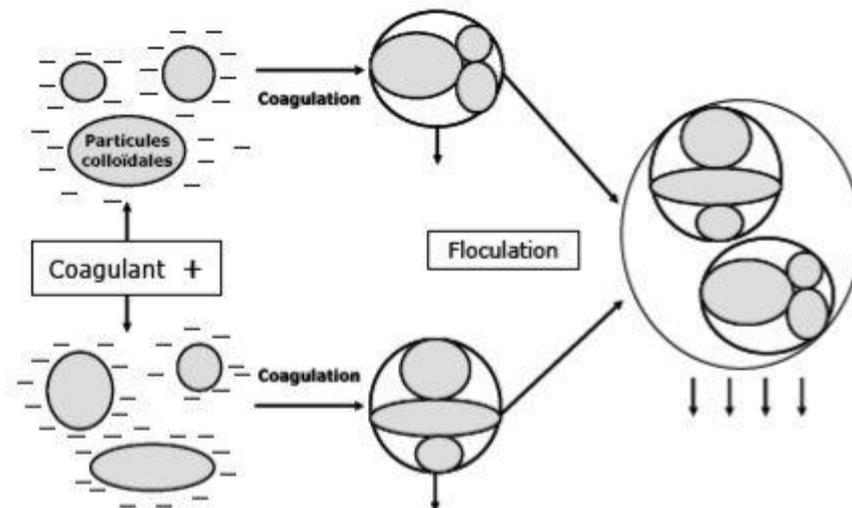


Figure I.1 : La coagulation-floculation.

I.1 Coagulation

La coagulation consiste à ajouter à l'eau un réactif permettant la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives.

Il faut noter que la coagulation n'est correcte qu'à l'intérieur d'une zone de pH bien déterminée (un pH supérieur à 4 pour les chlorures de fer et un pH compris entre 6 et 7

pour le sulfate d'aluminium), elle demande aussi une dispersion immédiate du coagulant dans l'eau afin que les charges électriques des colloïdes soient déchargés uniformément, cela permet aux particules de s'agglomérer et de décantent plus rapidement [16,17].

I.1.1 Types de coagulation

Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leurs agglomérations :

I.1.1.1 Compression de la double couche (coagulation électrostatique)

Lorsqu'un électrolyte est ajouté à une dispersion colloïdale, la charge de la surface ne change pas si la charge est causée par une imperfection du cristal comme dans le cas des particules d'argile. Toutefois, l'addition de l'électrolyte va augmenter la densité de charge dans la couche diffuse en favorisant sa contraction. L'effet de cette contraction consiste à changer la distribution des forces répulsive de la double couche au sein de colloïde, entraînant une réduction de la surface potentielle avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte, ce qui permet aux forces attractives de van der waal's de devenir plus dominantes, favorisant ainsi l'agrégation des particules [18].

I.1.1.2 Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut résulter en une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi restabilisées [19].

I.1.1.3 Emprisonnement des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant sont ajoutées, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive, le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne, les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation [20].

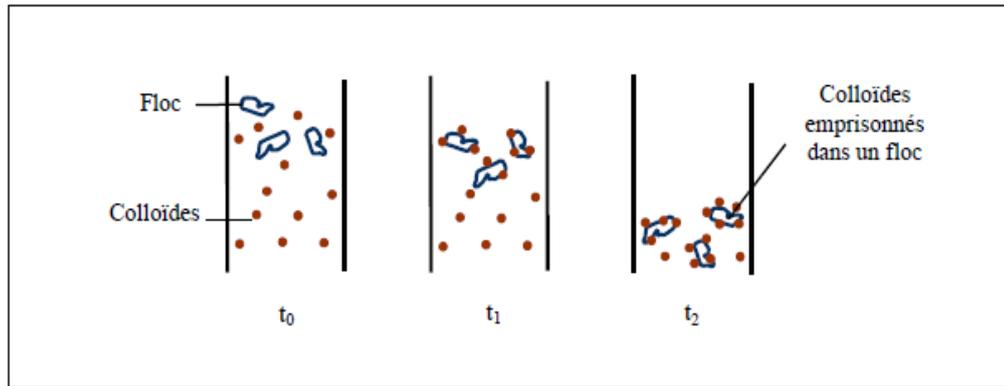


Figure I.2 : Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation.

I.1.1.4 Adsorption et pontage entre les particules

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques ou anionique ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ces groupes fonctionnels, les autres extrémités demeurent libre et peuvent adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par « pontage » des polymères [19].

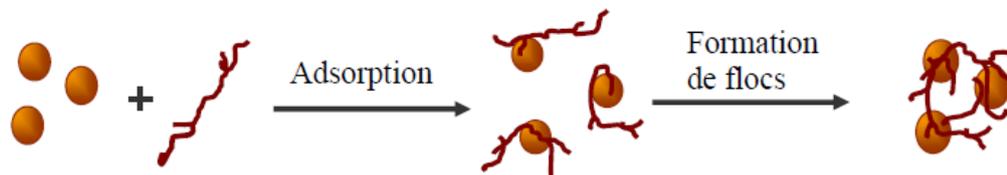


Figure I.3 : Adsorption et pontages à l'aide d'un polymère.

I.1.2 Coagulant

C'est une substance chimique comme l'alun qui cause l'agglomération des particules fines et permet de former un précipité gélatineux dans l'eau usée pouvant ensuite être retiré.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des flocs, sont :

- Le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.
- Aluminat de sodium $NaAlO_2$.
- Chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

I.1.2.1 Les coagulants de type sels métalliques

Ce type de coagulants peut être utilisé pour traiter des eaux usées industrielles et domestiques, mais son applicabilité s'étend aussi à plusieurs autres domaines [21]: réduction adoucissement de l'eau, enlèvement des métaux lourds (industrie métallurgique), enlèvement des huiles et des graisses, etc. ces agents chimique sont donc d'excellents outils pour réaliser le polissage et la récupération des matières particulaires. Plusieurs sels métalliques sont utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées [22].

I.1.2.2 Les coagulants de type de sels métalliques polymérisés

Il existe plusieurs coagulants de ce type, notamment ceux à base d'aluminium et ceux à base de fer. [23] parmi ceux-ci, le chlorure de polyaluminium (PACl) est celui dont l'usage est le plus répandu dans le traitement des eaux usées [24].

I.1.2.3 Les coagulants d'origine organique

Les coagulants à base d'aluminium, de fer et même les polymères synthétiques présentent un désavantage important : leur toxicité probante pour l'environnement. Cela a donc poussé quelques chercheurs à investiguer la possibilité d'utiliser des composés d'origine naturelle pour réaliser le procédé de coagulation-floculation [25].

Les coagulants naturels utilisés : l'extrait de Moringa Olfiefera, Indupa, le chitosane

I.2 Flocculation

La flocculation est le processus de grossissement et d'uniformisation des petits flocons formés lors de l'introduction du coagulant, elle a pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules colloïdales déstabilisées et leur agglomération, pour accroître son volume, sa masse et sa cohésion [26,17].

I.2.1 Types des flocculations

I.2.1.1 Flocculation péri-cinétique ou micro-flocculation

Qui est due à l'agitation désordonnée des particules par un effet thermique (diffusion brownienne), et qui favorise la formation de micro flocs. Ce mécanisme généralement lent exige une agitation pour accélération la flocculation. La vitesse de

floculation ou variation du nombre de particules au cours du temps est donnée par la formule...pour les petites particules (<10µm).

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \frac{8KT}{3\mu} n^2$$

Avec :

n= Nombre de particule par unité de volume.

α= Fonction des chocs efficaces

K= Constante de Boltzmann

T= Température absolue

μ= Viscosité dynamique

d= Diamètre de la particule

I.2.1.2 Floculation ortho cinétique ou macro-floculation

Est favorisée par la vitesse d'agitation assez faible qui augmente la probabilité de rencontre des particules et amène celles-ci à se réunir et à former les flocons plus gros. La cinétique est influencée par la nature du milieu, la température, la concentration en colloïdes et la présence d'inhibiteurs [27].

I.2.2 Floculant

C'est un polymère qui emprisonne les matières colloïdales agglomérées et forme ainsi des flocons volumineux qui se déposent par gravité. Il est ajouté après la coagulation pour augmenter davantage la taille et la cohésion des flocons [28].

Tableau I.1 : Les principaux floculants utilisés dans le traitement des eaux.

Floculation	Nom	Formule ou origine
Polymères minéraux	Silice activés	SiO ₂
	Silio-alyminate de sodium	Na.12 [-(AlO ₂)(SiO ₂)] 12H ₂ O
	Bentonites	Argiles

	Blanc de meudon	Carbonate de calcium précipité
	Charbon actif en poudre	Charbon
	Sable fin	Sable
Polymères Organiques	MADAM	Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (C ₉ H ₁₈ NO ₂)
	ADAM	Acrylate de diméthylaminoéthyle
	Copolymères de l'acrylamide et de l'acide acrylique	
	Polycrylamides	
Polymères naturels	Alginates	Algue marines
	Amidons	Extrait des graines végétales
	Galactomannanes	Gommes : guar, caroube
	Xanthanes	Formation anaérobie de sucre par une bactérie de genre Xanthosomas
	Dérivés de la cellulose	Carboxyméthyl-cellulose
	Gélatines	Colle gélatine
	Tannins	Mimosa

VII. Les coagulants et flocculants d'origine naturel

Comme l'ont relevé certaines études, les coagulants à base d'aluminium, de fer et même les polymères synthétiques présentent un désavantage important : leur toxicité probante pour l'environnement.

Cela a donc poussé quelques chercheurs à investiguer la possibilité d'utiliser des composés d'origine naturelle pour réaliser le procédé de coagulation-floculation [26].

Un certain nombre de polymères organiques d'origine naturelle peuvent jouer un rôle bénéfique comme agent coagulant ou flocculant dans le traitement des eaux.

Les polymères organiques peuvent être caractérisés par la nature chimique des monomères dont ils sont constitués, le poids moléculaire (10^5 à 10^7 g/mol généralement) et le type charge électrique qu'ils portent (neutre, négative ou positive).

Ces polymères naturels sont utilisés depuis plus de 2000 ans en Inde (graines de nirmali), en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau. Ils peuvent être fabriqués à partir de graines, de feuilles et de racines plants. Ils présentent un intérêt particulier par rapport aux polymères synthétique dans la mesure où ils ne comportent aucun danger pour la santé humaine contrairement aux polymères synthétique. Aujourd'hui, les polymères organiques, naturels sont d'un intérêt dans le domaine du traitement des eaux usées pour les raisons suivantes :

- Ils sont efficaces à de beaucoup plus faibles concentrations que les sels de métaux ;
- Des faibles concentrations de polymères organiques réduisent le volume de boues produites ;
- Les polymères organiques ne sont pas corrosifs et faciles à manipuler ;
- L'efficacité des polymères organiques dépend moins du pH en comparaison que celle des sels de métaux.

En plus des caractéristiques énumérées ci-dessus, les polymères naturels, dont entre autres le chitosane, possèdent d'autres caractéristiques favorables à leur utilisation :

- Ils sont abondants dans la nature et constituent une ressource renouvelable ;
- Ils sont biodégradables et non-toxiques ;
- Le chitosane peut être régénéré par désorption [29].

VIII. Le Chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire formé d'unité D-glucosamine liées entre elles par des liens glycosidiques et de N-acétyle-D-glucosamine, ils provenant de la dés-acétylation de la chitine, un composé grandement similaire à la cellulose [30].

On retrouve la chitine dans plusieurs écosystèmes puis qu'elle est composante fondamentale de l'exosquelette des invertébrés marins (crabe, crevette ...) et des insectes, après la cellulose, la chitine est le composé organique le plus abondant dans la nature, on estime plus 150 millions de tonne la quantité de chitine pouvant être recyclée annuellement [31].

Il peut être utilisé comme choix alternatif aux sels des métaux et aux polymères organiques synthétiques dans les procédés de coagulation-floculation des eaux usées.

III.1 Propriété et structure de chitosane

Le chitosane est caractérisé principalement par leur degré de désacétylation (DDA) et par leur masse molaire.

Le chitosane se comporte comme un poly-électrolyte cationique de forte densité de charge [32]. Ses propriétés dépendent du pH du milieu. Le chitosane est solubilisé et il devient cationique quand le pH est inférieur au pKa intrinsèque de la fonction amine du chitosane soit 6,3. A un pH supérieur (>6,5), les groupements ne sont plus ionisés et le chitosane précipité. Autour de pH 6 [33], le nombre de fonction amine libres devient suffisamment élevé pour induire une association des chaînes et la précipitation du polymère [34]. La viscosité du chitosane en solution est influencée par différents facteurs comme : le DDA, la masse molaire, la concentration, la force ionique, le pH et la température [35].

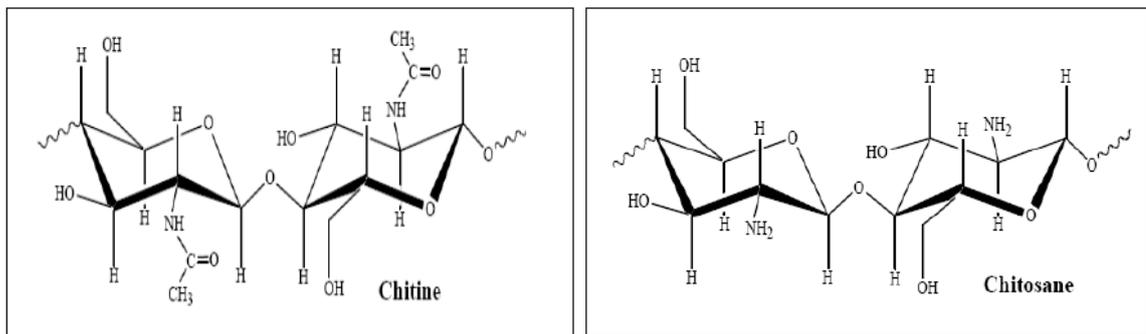


Figure I.4 : Structure chimique de chitine et de chitosane.

IX. Mécanismes de la coagulation- floculation avec le chitosane

Grace a ces propriétés physico-chimique, le chitosane possède un degré élevé de réactivité chimique du a son groupe primaire amino libre NH_3 qui lui confère une forte densité de charges positives cette propriété lui permet d'agir comme un agent coagulant ou chélatant dans le traitement des eaux usées, il forme des complexe avec le cuivre, le mercure et l'argent [36].

Plusieurs études on démontre l'efficacité du chitosane pour coaguler et récupérer les solides en suspension.

Les polymères naturels à haut poids moléculaires comme le chitosane utilisés comme coagulant on comme rôle d'exercer simultanément une coagulation et un pontage, leur mode d'action consiste à neutraliser les charges électriques des particules dans l'eau.

Puis ils assurent grâce a leur structure chimique, un pontage entre les particules ou les floccs, l'addition de polymère on quantité suffisante permet d'abaisser le potentiel zêta a zéro donc les forces d'attraction de masse deviennent effectives et le poly électrique agit a lors par pontage mécanique [37].

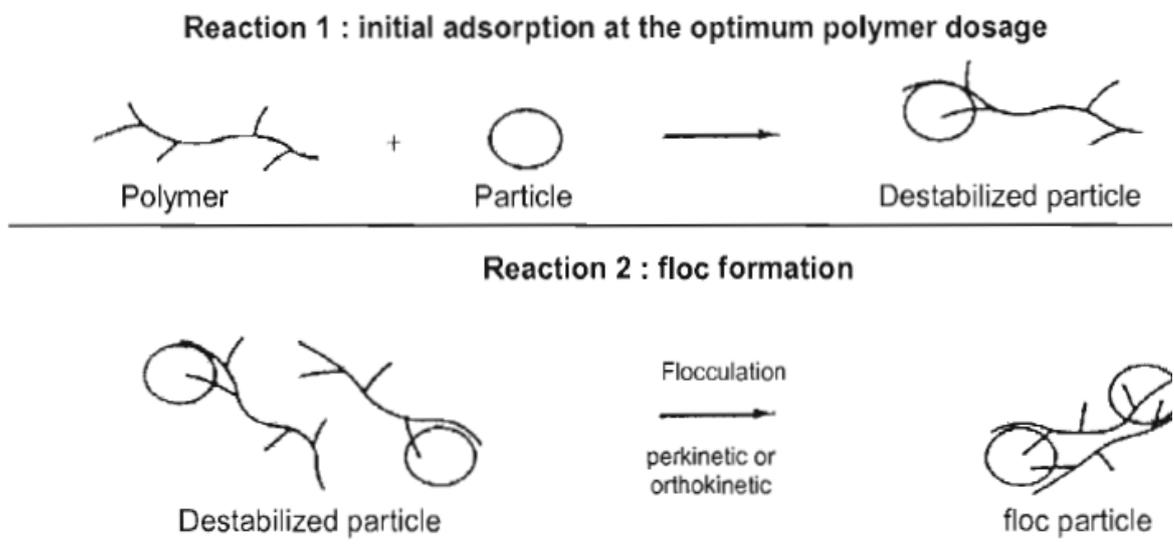


Figure I.5 : Procédé de coagulation-flocculation au chitosane [38].

X. Coagulation-flocculation des colorants par chitosane

Les eaux colore sont des eaux les plus difficiles traiter, elles sont déchargé dans l'environnement a partir de plusieurs source comme l'industrie textile et alimentaire.

Une variété de traitement physique, chimique et biologique sont utilisées pour éliminer la coloration de ces eaux, mais quelque soit la technique la couleur elle difficile a éliminer.

Parmi ces techniques la coagulation-flocculation, qu'elle très utilise pour la déscolarisation des eaux par l'enlèvement de la couler a partir de l'effluent colorée mais non pas la décomptions complète du colorant, est ce la peut engendrer un autre type de pollution beaucoup plus toxique et dangereuse.

Plusieurs recherche on concentrer sur l'utilisation des bio-coagulant et flocculant, parmi c'est bio-coagulant et flocculant on trouve le chitosane qui est utilise pour le

traitement des colorants azoïques. (Acide violet 5, Reactive Black 5 Acide black 1) [39], et il était utilisé pour l'élimination de Congo Red [40], et aussi l'élimination des colorants textiles [41].

CHAPITRE II ADSORPTION DES COLORANT

XII. Adsorption

L'adsorption est l'une des techniques adoptées pour l'élimination des colorants, à cause de sa capacité d'épurer les eaux contaminées, mais le charbon actif qui est l'adsorbant le plus couramment utilisé reste très coûteux et nécessite en plus une régénération, ceci a encouragé des travaux de recherche en les orientant vers un procédé d'adsorption utilisant des matériaux naturels biodégradables et largement disponibles [42].

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide ou gazeuse chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant pendant des décennies sont les charbons actifs qui ont été les principaux, voir les seuls utilisés dans la filière de traitement des eaux.

En effet l'adsorption sur charbons présente de nombreux avantages, elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants mais aussi d'autres types de polluants tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides et les composés responsables du goût et de l'odeur.

Mais comme tous procédés l'adsorption sur charbon actif a ces inconvénients sur l'environnement et la santé humaine pour ce la les biosorbants sont présentés comme substitut ou complément aux charbons actifs [43].

XIII. Le principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécule sur la surface d'un solide, ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées qui sont de nature physique ou chimique utilisé pour « récupérer » des molécules de liquide ou gazeuse dispersées dans un solvant.

L'adsorption est utilisée généralement dans le cas des phases liquide dans le but de décolorer l'eau [44].

XIV. Cinétique et processus d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention à la surface de l'adsorbant selon les quatre étapes du processus suivantes :

- Etape 1 : Très rapides, transfert de la particule de la couche externe vers l'interne.
- Etape 2 : Rapide, déplacement de l'eau liée jusqu'au contact de l'adsorbant.

- Etape 3 : Lente, diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration.
- Etape 4 : Très, rapide : adsorption dans un micropore.

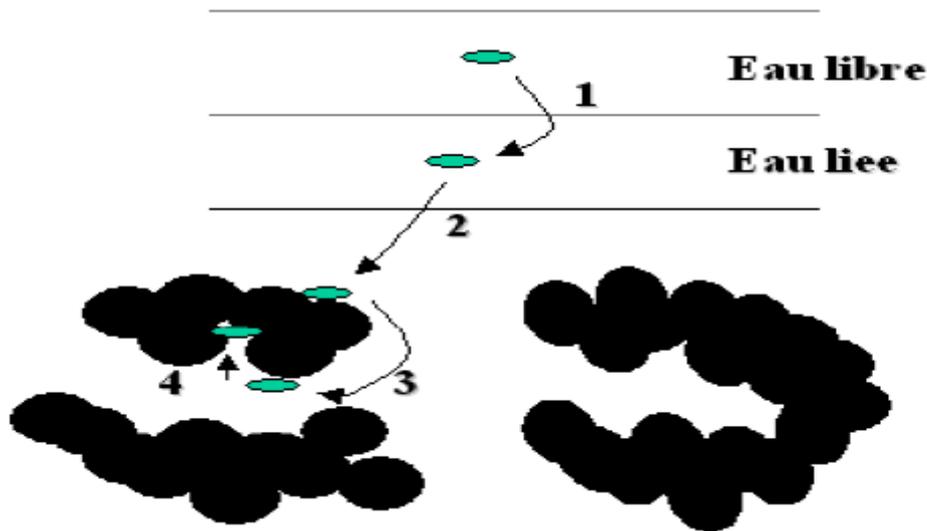


Figure II.1 : La cinétique et le processus de l'adsorption [45].

XV. Les types d'adsorption

Toute molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités physiques ou chimiques [46] :

VI.1 L'adsorption physique (Physisorption)

Elle résulte des forces de Van Der Waals, la molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface, la physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible [47].

VI.2 L'adsorption chimique (Chimisorption)

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, elle conduit à la formation entre la surface du solide et les molécules adsorbées des liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule.

Les molécules chimisorbées ne peuvent pas dans ce cas bouger librement à la surface, elle génère de fortes énergies d'adsorption et favorisée par les températures élevées [48].

Tableau II.1 : Les différences entre les deux types d'adsorption [49].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (van der waals)	Chimique
La désorption	Plus moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation multi-couches	Conduit tout ou plus à une monocouche

XVI. Les facteurs influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [50].

Les principaux facteurs sont [51,52] :

- Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par abaissement de température.

- Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de

l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

- Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

- Surface spécifique

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

XVII. Les différents types d'adsorbants

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale, Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [53].

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants:

- Charbon actif
- Gel de silice
- Zéolite
- les oxydes métalliques [54,55].

XVIII. L'adsorption sur supports biologiques « la biosorption »

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption, elle est considérée comme alternative ou

complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants, en effet la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organique comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organique polluants, utilisant des matériaux naturels comme adsorbant tel que les dérivées de déchet agricoles.

Du fait de la valorisation de matériaux naturels, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbants issus de sous produit agricoles tels que les déchets du café et paille de soja pour la biosorption des différent polluants de l'eau usée [56].

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement sont surtout son faible coût, son rendement élevé, et la minimisation des boues chimiques et biologiques.

VII.1 Les biosorbant

Les biosorbant sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$, ces derniers désignent une grande variété de polymères, dont les principaux sont selon leur abondance dans la nature, la cellulose et les hémicelluloses, en effet une des propriétés intéressantes des ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autre molécules grâce a une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber.

Les biosorbant sont disponibles en générale au niveau des exploitations agricoles, les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [57,58].

VII.2 Types des biosorbant

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée on peut les classer on deux catégories :

- Déchets de fruits et agricoles

Beaucoup de travaux sont déjà effectués avec comme adsorbants : les noyaux d'olives, des coquilles d'amande, d'abricot et de pêche etc. pour l'élimination de l'eau de colorants et bien d'autres composés organiques et inorganiques toxiques. Les cosses ou les coques de riz sont des déchets agricoles très abondants, utilisés pour la production d'adsorbants économique [59].

- Déchets d'algues et de fruits de mer

Certaines algues comme les algues brunes présente des propriétés d'échange ionique significatif et cela est lié a leur contenu en polysaccharide [60], ont étudié la biomasse d'algue pour l'élimination de la DCO des eaux usées.

Un autre matériau (déchet) examiné pour sa nature adsorbante est la chitine, qui semble être plus économique en tant qu'adsorbant à cause de son abondance dans la nature [61], ont utilisé ce déchet comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène.

XIX. Ammi Visnaga



Figure II.2 : La plante Ammi visnaga.

L'ammī visnaga est un arbre éternel largement distribuées dans le secteur méditerranéen c'est une plante qui pousse a l'état sauvage au printemps sous la forme d'une tige dressée rond et cannelée [62]. Cette plante très connue par ces applications pharmaceutique pour le traitement de quelque maladie comme l'angine et asthme [63].

L'ammī visnaga est chimiquement nommée « khellin », du structure chimique (4,9-dimethoxy-7-methyl-5H-furo[3,2-g][1] benzopyran-5-one) elle est extrait à partir des grains de la plante ammi visnaga.

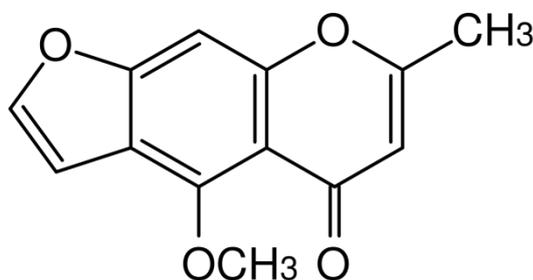


Figure II.3 : Structure chimique de le khellin.

XX. **Application de l'ammi visnaga à la biosorption**

L'utilisation des différents adsorbants d'origine biologique et naturelle ces dernières années a ouvert la porte à plusieurs recherches sur leurs applications comme un choix alternatif aux adsorbants conventionnel, parmi ces biosorbants est la khellin.

En effet comme tous les biosorbants la khellin procédés des propriétés intéressantes qui concerne son aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorbé [64], ce comportement est essentiellement attribué l'existence des fonctions contenant de l'oxygène cette fonction est le furochromènes.

Quelque recherche en démontrer la possibilité d'adsorber quelque métaux lourds par la khellin, et l'élimination de Ca^{+2} [65].

XXI. **Adsorption des colorants**

Les récentes décennies ont connus la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorbons.

En ce qui concerne la biosorption des colorants la poudre des écorces de soya est utiliser pour la biosorption de quelque types des colorants [66], pour l'élimination des colorants basique [67] les tiges de banane, la sciure de bois, marc de café, des fibres marines.

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

XXII. **Mécanisme d'adsorption des colorants**

Le mécanisme d'adsorption des colorants sur un adsorbant peut suivre les étapes suivantes :

- Diffusion en bloc : migration du colorant de la solution vers la surface de l'adsorbant.
- Diffusion de film ou diffusion externe : diffusion du colorant de la couche limite vers la surface de l'adsorbant.
- Diffusion de pore ou diffusion intra-particulaire : transport du colorant de la surface aux a l'intérieur des pores de la particule.

- Réaction chimique : adsorption de colorant à un emplacement actif sur la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire d'un échange ionique, de formation de complexe et/ou chélation [68].

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous avons présenté les étapes d'élimination de colorant par les deux procédés, on utilise le chitosane comme biocoagulant et Ammi Visnaga comme biosorbant.

Dans notre étude, nous avons intéressé à l'effet de la concentration de chitosane et concentration de colorant et l'influence du temps d'agitation en coagulation-floculation et l'effet de concentration de la biosorption pour éliminé le bleu de méthylène.

VIII. Les produits et matériels

Les produits qu'on a utilisé et les matériels sont organisés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Produits et matériels utilisé.

Produit utilisés	Matériels utilisés
<ul style="list-style-type: none"> • Bleu de méthylène • Chitosane • Ammi Visnaga • Acide acétique (CH₃COOH) • Acide chlorhydrique (HCl) • Hydroxyde de sodium NaOH 	<ul style="list-style-type: none"> • Spectrophotomètre UV-visible (CHIMADZU) • Agitateur magnétique • balance (KERN EG) • pH mètre (HANNA) • verrerie de laboratoire

- Spectrophotomètre UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances (densité optique). Les analyses sont effectuées sur spectrophotomètre « CHIMADZU » piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 300 et 700 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

- pH-mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA mené d'une électrode HI 1131B. Avant chaque essai nous procédions à l'étalonnage de l'appareil avec des solutions tampons.

IX. Préparation des solutions

II.1 Préparation du coagulant

Le coagulant utilisé dans nos expériences est le chitosane, c'est un biocoagulant qui à été obtenu par désacétylation de la chitine extraite a partir des carapaces de la crevette rouge obtenu en mois de Juin au port de BouHaroun.

Le chitosane est caractérisé par son degré de désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire. Le degré de désacétylation(DDA) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyle, ce paramètre influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire, viscosité, solubilité,...) du chitosane, plus le degré de désacétylation est important plus il ya de groupements amine libres plus le chitosane est soluble et sa viscosité est importante.

Le chitosane extrait a partir de carapaces de crevette a été obtenue sous forme d'une poudre jaunâtre très fine.

Les principales caractéristiques de chitosane sont représentées dans **Tableau III.2**.

Tableau III. 2: Principale caractéristique de chitosane.

Nom commun	Chitosane
Nom chimique	B 1,4 poly D glucosamine
Formule brute	$(C_8 H_3 NO_5)_n$
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Solubilité dans l'acide acétique	Soluble homogène
Solubilité dans NaOH	Insoluble
Masse molaire	200 000g/mol
DDA	75 %
Teneur en eau (%)	1,5
Teneur en cendre (%)	0,5±0,4
Teneur en lipide (%)	0,9
Couleur	Crème

Le chitosane et un polymère de glucosamine dont l'effet flocculateur ne peut être exercé qu'à son état soluble, pour ce la on a préparé des solutions de différentes concentrations de chitosane 10, 20, 30, 40 mg/L comme suit :

100mg de chitosane poudre a été solubilisé dans 1mL d'acide acétique (85% w/w) puis complété à 100ml d'eau déminéralisée, laissé sous agitation à température ambiante toute la nuit. Les concentrations désirées en chitosane ont été obtenu par dilutions

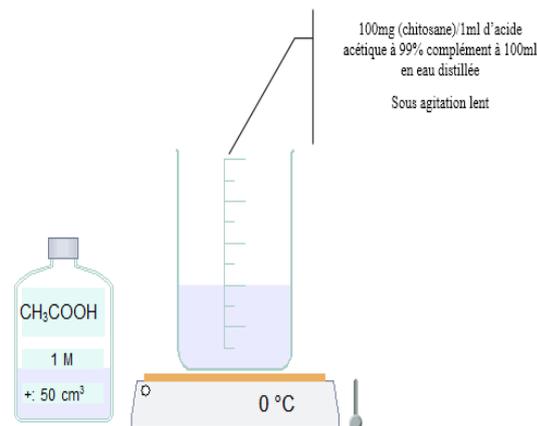


Figure III.1: Préparation de la solution du chitosane

Le pH des solutions de chitosane a été ajusté avant chaque application a la coagulation –floculation a la valeur pH=4 [69].

II.2 Préparation de la solution colorée « Bleu de méthylène »

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications, c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [70]. Ce colorant est choisit comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne, sa structure chimique est représentée sur la **Figure III.2** et ses caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau III.3**.

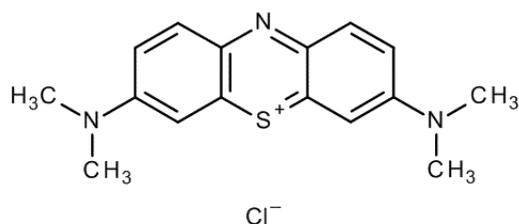


Figure III.2 : Structure de bleu de méthylène

Tableau III.3 : Caractéristique physico-chimique du bleu de méthylène.

Nom usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16} H_{18} Cl N_3 S$
Masse moléculaire (g/mol)	319.86
Solubilité dans l'eau	Elevé
λ_{max} (nm)	664
pK _a	3,8
I.C	52015

Le choix du colorant est basé sur les caractéristiques suivantes :

- Solubilité élevée.
- Analyse simple par spectrométrie UV/visible.
- Faible volatilité (ou nulle).

Le premier approche consiste a la détermination des propriétés Spectrophotométriques de notre colorant c'est-a-dire la détermination de λ_{max} pour la quelle l'absorbance est maximal et puis la vérification de la loi de Beer-Lambert.

Pour étudier l'influence de la concentration en colorant sur le procédé, nous avons préparé une solution mère de 50mg.L^{-1} , a partir de cette solution mère on a préparé des solutions filles dont les concentration sont 1,5,10,15,20,25mg/L, le pH des solutions colorées a été ajuster a l'aide d'acide chlorhydrique (HCl) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0.1N pour avoir des solutions a pH=4.

X. Le biosorbant

Le biosorbant utilisé dans notre deuxième partie de travaille est Le khella, ou noukha dans le Maghreb, également nommée Ammi Visnaga (Visnaga daucoides ou

Ammi visnaga), est une plante herbacée annuelle ou bisannuelle de la famille des Apiaceae.

La plante a été utilisée sans traitement chimique, les tiges, fleurs et fruits ont été séchés dans l'étuve à 60°C pendant 72h, puis broyé et tamisé à 1mm.

Les principales caractéristiques de la biosorbant représentent dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Principales caractéristiques d'Ammi visnaga.

Nom commun	Ammi visnaga
Nom chimique	Khellin
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₂ O ₅
Poids moléculaire	260,24 g/mol
Couleur	Beige

XI. Les essais de la coagulation-floculation

Les essais sont effectués dans des béchers des volumes de 250mL, les étapes de la coagulation-floculation sont comme suit :

L'ajout d'une quantité nécessaire de la solution de chitosane de la concentration désirée aux différentes solutions filles, sous agitation, une fois le coagulant ajouté, la coagulation-floculation sera suivie d'une période de décantation. Le tableau suivant présente les conditions opératoires de la coagulation-floculation.

Tableau III.5 : Conditions opératoires de la coagulation-floculation.

Caractéristique	Coagulation	Floculation	Décantation
Temps D'agitation	5 mn	20 mn	45 mn
Vitesse D'agitation	200 tpm	45 tpm	0 tpm

XII. Les essais de l'adsorption

L'étude expérimentale de la cinétique a été réalisée en utilisant des flacons en verre de 250 mL fermés à bouchons, contenant la masses ($m=2\text{g}$) de AV (Ammi Visnaga) auxquelles sont ajoutés des mêmes volumes ($V=100\text{mL}$) de la solution colorée de concentration initiale ($C_0= 25\text{mg.L}^{-1}$).

L'ensemble est soumis à une agitation magnétique (200tpm), à la température ambiante. Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 80mn de contact à l'aide d'une seringue à la surface de la solution (1 cm). Les solutions sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée $\lambda_{\text{max}}= 664\text{nm}$.

XIII. Influence de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en faisant varier la concentration initiale C_0 , à pH d'auto équilibre et à température ambiante. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau III.7 suivant :

Tableau III.6: Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la concentration initiale.

Paramètres	BM
C_0 (mg.L^{-1})	25, 20, 15, 10, 5, 1
pH	4
V (mL)	100
m_{AV} (g)	2

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes %R en fonction du temps et de la concentration initiale selon l'équation suivante :

$$\% R = f(t)$$

XIV. Elimination du BM par le système Chitosane/Ammi Visnaga (Ch/AV)

Les essais de la combinaison de la coagulation avec l'adsorption ont été réalisées en série, on introduisant directement l'adsorbant dont les solutions obtenus après coagulation (après les 20mn de floculation).

Afin de fixer le rapport optimale coagulant/adsorbant une série d'expériences a été mise en point en introduisant des quantité variable en coagulant (10, 20, et 30 mg.L⁻¹) suivie d'une deuxième série d'adsorbant (0.5, 1, 2 et 3g) dans un volume de 100 ml de solution aqueuse du colorant à des concentrations différentes.

Les résultats sont exprimés en pourcentage d'élimination %E, calculé par la formule suivante :

$$\%E = (Abs_0 - Abs_f) / Abs_0 * 100$$

CHAPITRE VI

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour l'élimination du bleu de méthylène par les deux procédés, ainsi que les interprétations et discussions portant de ces résultats.

VI. Point isobestique du colorant utilisé

Dans le but d'étudier l'influence de pH sur le procédé nous avons établis des courbes de balayages pour vérifier la longueur d'onde maximale de colorant a différents pH (ajustements avec du HCl et NaOH 0.1N), la figure VI.1 montre que le pH n'influe pas sur l'absorbance maximal de notre colorant BM, et le point isobestique se situe à 664 nm.

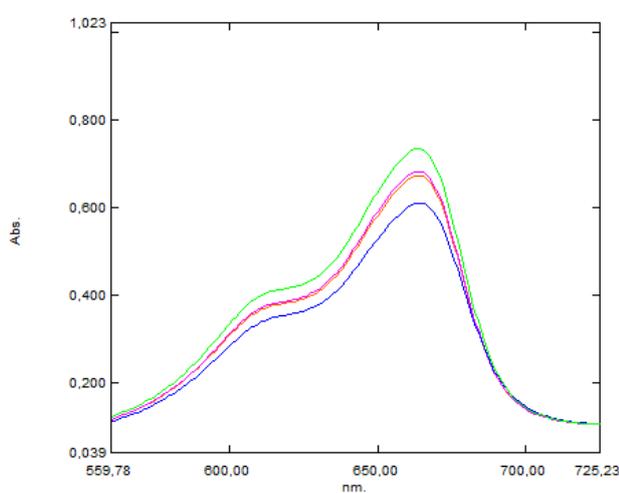


Figure VI.1 : influence de pH sur l'absorbance maximal de BM

Pour la suite des analyses λ_{\max} est fixée à 664 nm pour toute la gamme de pH utilisé.

VII. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour la vérification de la loi de Beer-Lambert nous avons tracé la courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène afin de déterminer le domaine de concentration pour la quels la loi de Beer-Lambert est respectés.

Tableau VI.1: Absorbances du bleu de méthylène en fonction de la concentration.

Concentration (mg/L)	0	1	5	10	15	20	25
Absorbance (nm)	0	0,166	0,732	1,413	2,117	2,856	3,483

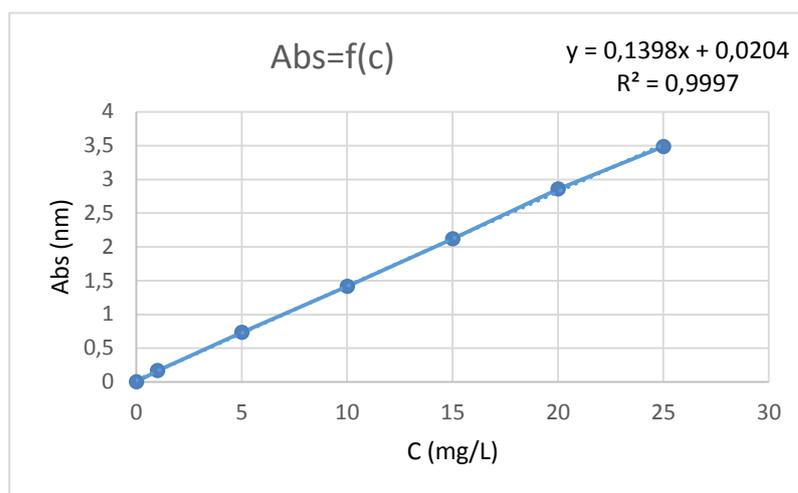


Figure VI.2 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

VIII. Les essais de la coagulation- floculation

Après la décantation de la solution coagulée on filtre et on mesure l'absorbance. Les deux paramètres seront étudiés afin de déterminer leurs influences sur le taux d'élimination de notre colorant, ces paramètres sont la concentration de chitosane et la concentration de colorant. Le tableau suivant représente les analyses spectrophotométrie.

L'évaluation du rendement d'élimination de bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$R = \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \times 100$$

IV.1 L'effet de la dose du chitosane

Le dosage du chitosane est un paramètre important pour sa performance comme coagulant, un dosage insuffisant ou un surdosage peut influencer sur le phénomène de coagulation- floculation, pour ce la il faut déterminer le domaine de concentration ou on peut avoir le rendement maximal. D'après les résultats du **Tableau VI.2** et la représentation graphique **Figure VI.3**, le chitosane utilisé montre des taux d'éliminations acceptables de l'ordre de 25% pour un dosage de 10mg.L⁻¹, comparé aux sels métallique, l'élimination de telles concentrations en colorants nécessite 40mg.L⁻¹ de sulfate alumine. Dans ce cas on peut déduire que l'utilisation du chitosane comme coagulant primaire nécessite qu'une petite gamme de concentration dont il sera efficace. Economiquement parlée cette conclusion est très importante ainsi que les boues engendrée par cette méthode

seront d'une moindre quantité et d'une qualité moins toxique que celles obtenus par les sels métalliques.

La coagulation –floculation des particules et des colloïdes résulte d'une variété de mécanismes ,comme l'attraction électrostatique, adsorption et pontage, pour le chitosane les groupements amines protonées rendent le chitosane chargé positivement, comme tous les polymères le mécanisme de coagulation de chitosane est la neutralisation des charges sous l'effet de ses cations présent le long de la chaîne polymérique, le colorant porteur de groupement sulfonique est électro-statiquement attiré par les groupes d'amines protonées du chitosane, quand les groupes d'amines sont totalement neutralisés par les charges du colorant, le taux maximum d'élimination sera atteint, pour cette raison le surdosage en chitosane entraîne la re-stabilisation de la suspension à cause de l'excès en groupements amines protonées dans la solution et puis déminant l'efficacité du procédé ce qui a été confirmé par les résultats obtenus, au delà de 10mg.L^{-1} du dosage en chitosane on remarque une diminution importante dans le taux d'élimination en colorant.

Tableau VI.2: Rendement d'élimination du colorant par la coagulation-floculation.

BM(mg/L)	R% (10mg/L)	R% (20mg/L)	R% (30mg/L)	R% (40mg/L)
1	24,09	15,30	18,77	17,16
5	23,92	13,9	16,23	15,32
10	19,30	14,45	14,27	14,05
15	15,76	9,56	10,5	10,97
20	12,48	6,93	8,48	7,30
25	10,99	5,39	5,59	5,56

IV.2 L'effet de concentration de colorant

Les résultats représenté dans la **Figure VI.3** on permet d'observer l'effet de la variation de concentration de colorant BM sur l'efficacité de procédé, ces résultats montrent qu'une augmentation de concentration de colorant dans la solution entraîne une diminution de taux d'élimination , ceci est expliqué par le faite que le chitosane réagit par neutralisation de charges, le colorant porteur de groupement sulfonique est électro-

statiquement attiré par les groupes d'amines protonées du chitosane, le taux maximum d'élimination sera atteint quand les groupes d'amines sont totalement neutralisés par les charges du colorant, à des concentrations plus élevées en colorant le chitosane n'aura aucun effet.

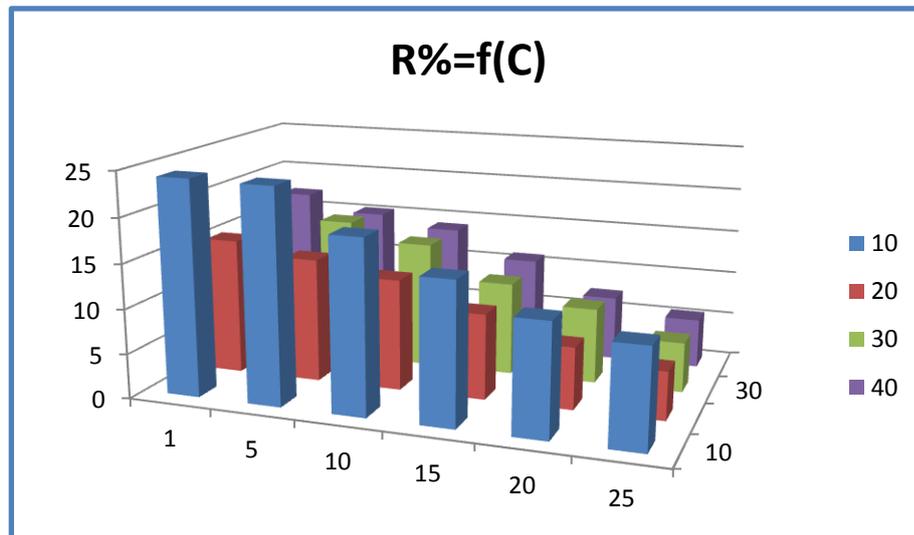


Figure VI.3: Elimination de différentes concentrations de la solution colorée en fonction du dosage en coagulant.

IX. Adsorption de bleu de méthylène

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du BM, par un adsorbant naturel et largement disponible au nord algérien.

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, ainsi pour en déduire le temps de contact qui sera suffisant pour atteindre le temps de pseudo-équilibre

V.1 Cinétique d'adsorption

Dans cette étude cinétique, nous avons suivi les résultats de la cinétique d'adsorption de BM à une concentration initiale de 25mg.l^{-1} et au pH d'auto équilibre.

La **Figure VI.4** représente l'évolution de la quantité adsorbée du soluté en fonction du temps. De façon générale, l'allure de ces courbes permet de mettre en évidence deux zones :

✓ La première caractérisée par une forte biosorption de l'adsorbat dès les premières minutes de contact adsorbat/AV obtenue à une concentration initiale de 25mg.l^{-1} . La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant.

✓ La deuxième se présente sous forme d'un plateau où la biosorption du soluté (BM) est maximale avec des taux d'élimination qui dépassent : 90%, à ce stade, nous pouvons considérer que le système est dans une phase de pseudo équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

Le temps d'équilibre est très rapide entre 10 et 15 mn. En se basant sur ces résultats, il apparaît nettement que l'affinité du biosorbant (AV) vis-à-vis du BM est très importante.

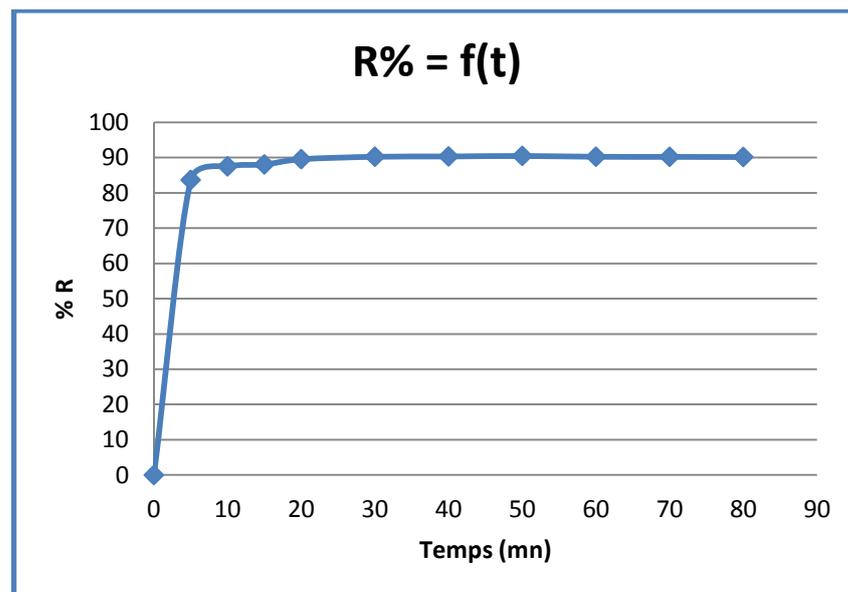


Figure VI.4 : cinétiques d'adsorption du BM sur l'Ammi Visnaga (AV) à $\text{pH} = 4.09$, $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{AV}} = 2\text{g}$.

V.2 Effet de la concentration de colorant sur l'adsorption

La **Figure VI.5** ci-après présente l'évolution des quantités du colorant adsorbées par l'AV en fonction du temps à différentes concentrations initiales.

On remarque qu'une concentration initiale plus élevée entraîne une augmentation dans la capacité de biosorption du colorant. Ceci revient essentiellement à une importante

force motrice qui surmonte toutes les résistances au transfert de masse du colorant entre les deux phases (aqueuse et solide) produite par l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

De plus, nous remarquons que la cinétique d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre un état de pseudo-équilibre qui est resté constant en fonction de la concentration. Ceci indique la possibilité de la formation d'une couche unitaire des molécules à l'interface externe d'ammi visnaga. En fait, la diffusion des molécules de colorant dans les particules d'ammi visnaga peut régir le taux d'adsorption à des concentrations initiales plus élevées [71].

Dans notre cas, un temps de 20mn de contact a été jugé suffisant pour que l'adsorption de colorant atteigne l'état de pseudo-équilibre.

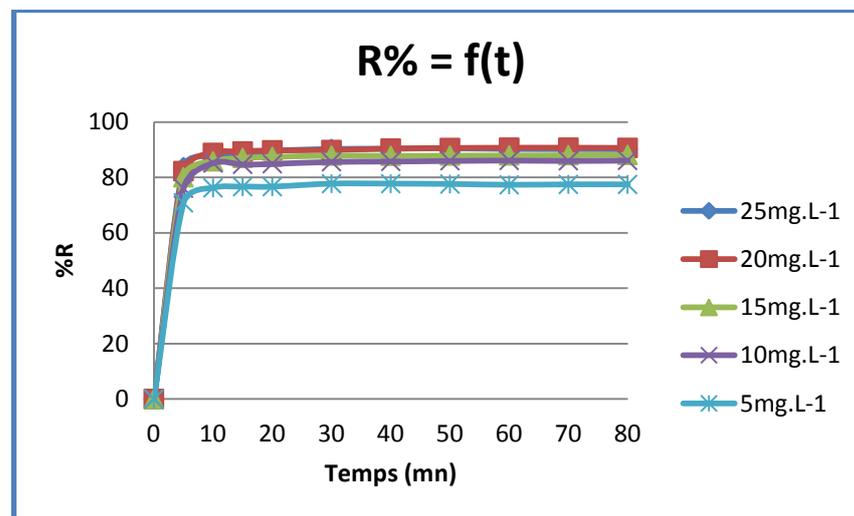


Figure VI.5 : Cinétiques d'adsorption du BM sur AV pour différentes concentrations initiales en fonction du temps à pH = 4.09, T = 22 °C, $m_{AV} = 2g$.

V.3 Effet de la concentration du biosorbant

Dans le but de connaître la masse nécessaire et suffisante pour augmenter le taux d'élimination de BM, on a étudié l'effet de masse de notre biosorbant sur le taux d'élimination de colorant

Le dosage de l'Ammi Visnaga est particulièrement important parce qu'il détermine l'ampleur de la décoloration.

La quantité du biosorbant utilisé a été variée de 0,5g à 3g, la **Figure VI.6** montre que les quantités retenues de colorants sont maximales pour la quantité de l'ammi visnaga

égales à 1g, 2g, 3g, et un taux d'élimination moins important pour les masses égales à 0.5g, Ceci est expliqué par la disponibilité du biosorbant parce que quand on augmente la masse du biosorbant le nombre d'emplacements d'adsorption disponibles pour l'interaction biosorbant-adsorbé augmente aussi. L'augmentation du taux d'élimination avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites cette déduction est rapportée par plusieurs auteurs [72].

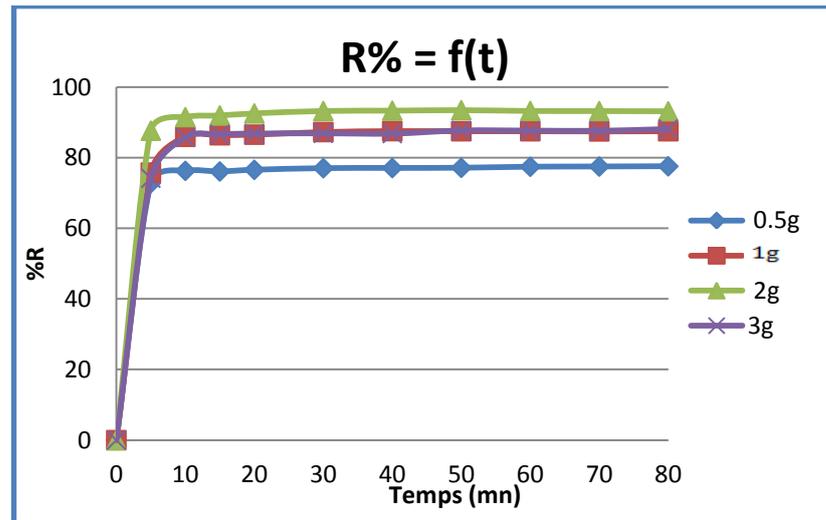


Figure VI.6 : Cinétiques de biosorption du BM par différentes concentrations d'AV en fonction du temps à pH = 4.09, T = 22 °C, C₀ = 25mg.L⁻¹.

Toutefois nous constatons une régression de taux d'élimination à partir d'une concentration en AV de 2g, pour mieux visualiser cette régression les taux d'élimination est représenté dans l'histogramme suivant :

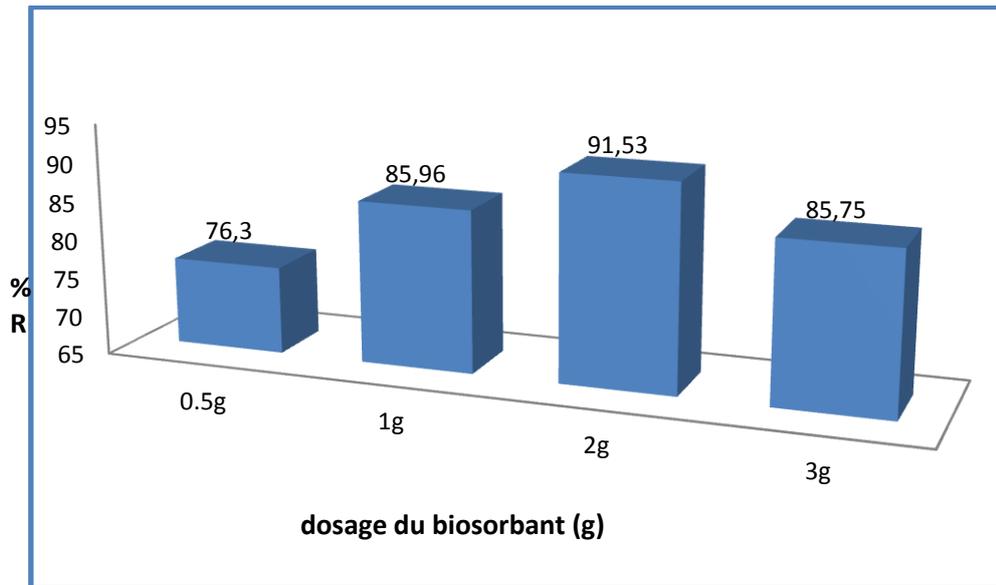


Figure VI.7 : Taux d'élimination du BM en fonction de la concentration en AV.

X. Elimination du BM par le système chitosane /Ammi Visnaga (Ch/AV)

Pour visualiser l'efficacité de la coagulation -floculation et l'adsorption à éliminer les colorants, nous avons réalisés le couplage de coagulation- floculation et l'adsorption.

Pour l'amélioration de l'efficacité d'élimination de BM on a opté a une combinaison coagulation-adsorption par le système chitosane /Ammi Visnaga, et les résultats obtenue sont présenter dans les tableaux ci-dessus.

En analysons les tableaux des résultats obtenues, nous remarquons que l'élimination de BM avec le système (Ch/AV) par une combinaison des deux procédés (coagulation/ bio-sorption) entraine une augmentation dans le taux total d'élimination de notre colorant qui a dépassé 90%, d'après ces résultats on peut déduire qu'une combinaison de deux procédés coagulation-adsorption à améliorer l'efficacité de procédé.

Toute fois nous constatons que l'ajout de la biomasse ammi visnaga à la solution et en présence de chitosane, a amélioré l'efficacité de la coagulation-floculation avec ce dernier.

On remarquons l'influences de l'effet de la concentration de colorant sur le système (Ch/AV), on déduis que pour des concentration initiales de colorants relativement

faibles pour 1mg/L et 5mg/L le rendement d'éliminations de notre colorant a été faible par rapport a des concentrations initiales de colorants forte pour 15mg/L 20mg/L et 25mg/L qui a arrivée jusqu'au 96% , ce la peut être expliquer par la disponibilité de grand nombre de groupe d'amine de chitosane et la présence des surfaces actives en sites de l'ammi visnaga qui entre on compétition pour la rétention de BM donc ce la peut engendrée une re-déstabilisation de la charge polluante.

- Pour BM= 1mg/L

AV Chitosan	0.5g	1g	2g	3g
10mg	37,95	72,90	71,69	62,04
20mg	16,65	34,33	43,97	48,79
30mg	12,36	50	33,73	33,73

- BM=5mg/L

AV Chitosan	0.5g	1g	2g	3g
10mg	53,82	68,16	52,86	84,56
20mg	66,12	77,73	76,09	79,64
30mg	59,97	69,40	79,64	79,64

- BM=10mg/L

AV Chitosan	0.5g	1g	2g	3g
10mg	72,82	76,43	80,46	80,04
20mg	79,19	66,02	84,99	85,06
30mg	74,66	81,74	85,63	90,02

- BM=15mg/L

AV Chitosan	0.5g	1g	2g	3g
10mg	75,10	75,43	84,64	82,85
20mg	60,22	64	85,82	76,85
30mg	66,32	78,79	87,90	88,80

- BM=20mg/L

AV Chitosan	0.5g	1g	2g	3g
10mg	75,45	85,81	88,09	92,68
20mg	79,83	71,21	75,87	79,51
30mg	96,91	80,49	89,88	81,89

- BM=25mg/L

AV Chitosan	0.5g	1g	2g	3g
10mg	89,54	86,41	93,33	88,08
20mg	86,64	94,34	88,34	83,21
30mg	87,05	87,30	90,26	86,93

CONCLUSION

CONCLUSION

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Les procédés utilisant la coagulation-floculation et l'adsorption ont constitué alors souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base.

Dans notre travail nous avons étudié l'utilisation des biomatériaux pour le traitement des colorants, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de nouveaux matériaux non conventionnelles, plus efficaces et rentables de point de vue économiques. On est intéressé à l'application de ces biomatériaux qui sont largement disponibles en Algérie le chitosane et l'ammi visnaga, ces deux produits possèdent des propriétés physico-chimiques qui permettent à ces deux produits d'être utilisés avec succès pour l'élimination de colorant.

A travers tous les résultats obtenus on première étape, nous pouvons tirer la conclusion suivante :

- ✓ la capacité d'élimination du chitosane comme un coagulant primaire est relativement faible, et le rendement d'élimination maximal obtenu lors des essais est de 25%, et l'efficacité du chitosane comme coagulant se situe dans une gamme de concentration bien définie inférieure à 25mg/L.

A partir des résultats de la première étape de cette étude et les résultats des travaux sur l'utilisation de chitosane coagulant on a opté pour une combinaison avec une adsorption pour l'amélioration de l'efficacité du traitement.

Après les essais de l'adsorption, le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène pouvait être essentiellement physique, puisque ces composés organiques avaient une flexibilité suffisante pour adhérer à la surface des adsorbants, et les résultats obtenus montrent que l'extrait de la plante ammi visnaga est un bon adsorbant et on peut constater

que la cinétique de fixation de colorant BM est rapides et l'équilibre est atteint au bout de quelque minutes.

Les résultats obtenue en deuxième étape on montrées une augmentation de taux d'élimination qui a dépassé dans certain cas 95%, donc on peut déduire que l'extrait de la plante ammi visnaga et un bon adsorbant des colorants, donc on peut déduire que le système coagulation-adsorption (Ch/AV) a améliorer le rendement total d'élimination de colorant et l'effet la concentration initiale de colorant qui a été varier de 1mg/L jusqu'a 25mg/L na pas trop influe sur l'efficacité de système (Ch/AV) le rendement total a été toujours élevée.

REFERENCES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Teng T.T and Low L.W, Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents, *Advances in Water Treatment and Pollution*, (2012) 65-93.
- [2] H.Ben Mansour, O.Boughzala, D.Dridi, D.Barillier, L.Chekir-Ghedira et R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Journal of Water Science*, vol. 24, (2011), 209-238.
- [3] *Alahiane S, Qourzal S, El Ouardi M, Belmouden M, Assabbane A, Ait Ichou Y, Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂*. *J. Mater. Environ. Sci.* 4, (2013), 239-250
- [4] *Chatterjee, S, Lee M.W, Woo S.H, Adsorption of Congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. Bioresource Technology* 101, (2010), 1800-1806.
- [5] *Rocher V, Siaugue J.M, Cabuil V, Bee A, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. Water Research* 42, (2008), 1290-1298.
- [6] *Medjahed K, Tennouga L, Mansri A, Chetouani A, Hammouti B, Desbrières, Interaction between poly(4-vinylpyridine-graft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study, Res Chem Intermed*, (2012).
- [7] *Panswad T, Wongchaisuwan, S, Mechanisms of dye waste-water color removal by magnesium carbonate-hydrated basic. Water Science and Technology* 18, (1986), 139-144.
- [8] *Gopinath K.P, Murugesan S, Abraham J, Muthukumar K, Bacillus sp mutant for improved biodegradation of Congo red: random mutagenesis approach. Bioresource Technology* 100, (2009), 6295-6300.

- [9] Ciardelli, G, Corsi L, Marucci M, *Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. Resources, Conservation and Recycling* 31, (2001) 189–197.
- [10] Khadhraoui M, Trabelsi H, Ksibi M, Bouguerra S, Elleuch B, Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *Journal of Hazardous Materials* 161, (2009), 974–981.
- [11] Wen Y.Z, Liu W.Q, Fang Z.H, Liu W.P. Effects of adsorption interferents on removal of reactive red 195 dye in wastewater chitosan. *J Environ Sci China*, (2005).
- [12] Kofuji K, Qian CJ, Nishimura M, Sugiyama I, Murata Y, Kawashima S. Relationship between physicochemical characteristics and functional properties of chitosan. *Eur Polym J* (2005).
- [13] Barka N, Nounah A, Assabbane A, Aît Ichou Y, L'adsorption des colorants textiles sur l'hydroxyapatite mal cristallisée, *Recherphos*, (2006), 262-266.
- [14] Albariji S, Alamine M, Kabli H., Lacherai A., El bourine A. Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels, *C. R. chimie*, Vol.9, (2006), 1314-1321.
- [15] Murray H.H. *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. Appl. Clay Sci.* (2000), 207-221.
- [16] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C, *Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol.* 116, 352-358. (2000)
- [17] M.H.ERNEST. *Dans fundamental problems in statistical mechanics. Vol. VI. Edité par E. G. D. Cohen. Noeth Holland Publishing Company. Amsterdam. 1985*
- [18] R. C. KLIMPEL et R. OGG. *Colloids surf.* 1991.
- [19] Benefield, Judkins et Weand, *Process chemistry for Water and Wastewater Treatment* 1982.

- [20] Amirtharajah, A., and C.R. O'Melia, 1990. « Coagulation processes : Destabilization, Mixing, and Flocculation. » in : Water Quality and treatment : A Handbook of community water Supplies. F.W.Pontius (ed), McGraw-Hill, NY (fourth ed).
- [21] Tchobanoglous et al ., (1985).): The Waste Crisis, Landfill, Incinerators and the Search for Sustainable Future.Oxford: Oxford University press.
- [22]O.P.Sahu ;P.K.Chaudhari. Review on chemical treatment of industrial wastewater. (2013). Right reserved, 17 (2), 241-257.
- [23] T. Patrick, Spicer and E. Sotiris. F'ratsinis. Coagulation and Fragmentation : Universal Steady –state particle-size Distribution. (1996). AIChE Journal, 42, No 6, 1612-1876.
- [24] M'TIR Mohamed. Utilisation des Techniques Electrique dans le traitement des Emulsions Hydrocarbures/Eau. Thèse de doctorat en génie des procédés. (2009). Université M'hamed BOUGARA-Boumerdes.
- [25] I. ZONGO. Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse pour obtenir docteur de l'INPL. (2009). Ecole doctorale rpee d'Ouafadougou.
- [26] Ndabigengesere, A., and Narasiah, K.S. (1998). Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds. Wat. Res., Vol. 32, No. 3, pp. 781- 791.
- [27] Jean Paul. BEADRY- Traitement des eaux. Les éditions le griffon d'argile. Québec. Canada .1984
- [28] R.S.Al-Khalili, J.P. Sutherland, G.K. Folkard, Filtration with a naturel coagulation.(1996), 23rd water, engineering and development center (WEDC) conferecnc, Durban, south Africa. 143-145.
- [29] Dewey w.hunter, Micheal heard. Ph, and Karin Baron, MSPH. The positive impact polymers on sediment treatment and handling.
- [30] KAWAMLTRq S. (1991) Effkctiveness of Naturai Polyelectrolytes in Water Treatment.Journai of the Arnerican Water Works Associatio,- 8 8-9 1.
- [31] L. Payet. F. Ponton ; P. Agenly^b, J. colinart ;L.Grpossiod^b.payet et al ; Rhéologie caractérisation rhéologique de la gélification de l'alginate et de chitosane : effet de la température Vol.2, 2002.46-51

- [32] Chavasit, V. et Torres, J.A. (1990). Chitosan-polyacrilic acid: mechanism of complex formation and potential industrial applications. *Biotechnol. Prog.*, 6: 2-6.
- [33] Crini, G., Guibal, E., Morcellet, M., Torri, G., & badot, P.-M. (2009). « Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales application ». Dans G. Crini, P. –M. badot, & Guibal (Eds.), *chitine et chitosane. Du biopolymère à l’application* (pp.19-54). Presses universitaires de franche-comté.
- [34] Peter, M.G. 1995. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* A32, 629-640.
- [35] Yen M. T. Yang J.H., Mau J. L., « Physico-chemical characterization of chitin from crab shells ». *carbohydrate polymers* 75 (2009) 15-21.
- [36] SANDFORD, P.A (1989). Chitosan: Commercial Uses *et* Potential Applications, In *Chitin et Chitosaq Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties ans Applications*, ed. G. Skjak-Braek t., Anthonsen et P. Sandford. Elsevier Applied Science, London et New York, 5 1-69.
- [37]GIDAS Marie-Béatrice. Etude de la performance du cвосane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées1998.
- [38] *Teramoto, T. 1993. Deep ocean circulation: physical and chemical aspects. Amsterdam, Elsevier, 382 p.*
- [39] *Agata Szygula · Eric Guibal · Montserrat Ruiz · Ana Maria Sastre, Article: The Removal of Sulphonated Azo Dyes by Coagulation with Chitosan. Dec 2008 · Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects.*
- [40] Patel , Vashi Treatment of Textile Wastewaterby Adsorption and Coagulation Himanshu E-Journal of Chemistry Volume 7 (2010), Issue 4, Pages 1468-1476
- [41] *MOHD ARIFFIN ABU HASSANI, TAN PEI LI, ZAINURA ZAINON NOORI. Coagulation And Flocculation Treatment Of Wastewater In Textile Industry Using Chitosan. Journal of Chemical and Natural Resources Engineering, Vol.4(1):43-53.*
- [42] *khalifaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux*

*Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane (2012).
Thèse de doctorat. Université Mentouri De Constantín.*

[43] LAMBERT S D., GRAHAM N J D., SOLLARS C J., FOWLER G D., (1997). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol.

[44] J. Wafa : décoloration des huiles végétales sur des argiles, études de la stabilité physico-chimique des huiles décolorées (2002). Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme d'études approfondies en chimie organique. Université se SFAX.

[45] F. Mekhalif : Reutilisation Des Eaux Residuares Industrielles Epurees Comme Eau D'appoint Dans Un Circuit De Refroidissement (2009). Mémoire de magister. Université du 20 Aout 1955 SKIKDA.

[46] Teng M.Y., Lin S.H. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds. Desalination, 2006, 201, 71–81.

[47] *Colombani-Bosínco, Élimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).*

[48] Benaissa E, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 15, (2012).

[49] Cherraye R., Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), master acadimique, Université kasdi merbah ouargla, 16/06/2012

[50] Abouzaid A, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).

[51] S.Bouziane, Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Thèse de magister d'état, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2011.

[52] A.Mellah, S.Chegrouche, J. Water Researches, 8, 621-629, 1985.

[53] Teng M.Y., Lin S.H. Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. Desalination, 2006, 194, 156–165.

[54] Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II),

Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310, 411–424.

[55] S. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 1898, 24, 1-39.

[56] Ayhan Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”, *Journal of Hazardous Materials* 157, 220–229 (2008).4

[57] Gabriela Huamán Pino, Luciana Maria Souza de Mesquita, Mauricio Leonardo Torem, Gustavo Adolfo Saavedra Pinto, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minerals Engineering* 19, 380–387 (2006).

[58] Donghee Park, Seong-Rin Lim, Yeoung-Sang Yun, Jong Moon Park, Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, *Chemosphere* 70, 298–305 (2007).

[59] Nasser et al 1996 NASSER M M., HAMODA M F., RADWAN G H., (1996). Utilization of palm-fruit bunch particles for the adsorption of dye stuff wastes, *Adsorp. Sci. Technol*, Vol 13, p1-6.

[60] RATHINAM A., RAO J R., NAIR B U., (2011). Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* Vol42, p952-956.

[61] LIU Y., ZHENG Y., WANG A., (2010). Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly, acrylic acid./vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci.* Vol22, p486-493.

[62] vogel 2003 Vogel A., (2013). *Encyclopédie des plantes. L’univers des plantes médicinales*; Act as potent inhibitors of phorbol ester-induced nitric oxide generation in rat hepatocytes independent of their antioxidant properties. *Cancer Lett.* 2000, 153 (1- 2): 1-5.

[63] Sittig, 1988 ; Kleman et al 1999 Sittig M., (1988). *Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia. Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens.* Noyes Publications. 2nd ed., 707 p.

[64] Gadd,2009 Guibal 2004 Gadd G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84, 13-28., Guibal E., 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review. *Separation and Purification Technology* 38, 43-74.

- [65] Synthesis of New Schiff Base from Natural Products for Remediation of Water Pollution with Heavy Metals in Industrial Areas (Hassan, arida, 2013), et l'élimination Ca^{+2} l'ammi visnga.
- [66] Mokhtar Arami, Nargess Yousefi Limaee, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Nooshin Salman Tabrizi, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *Journal of Hazardous Materials B135*, 171–179 (2006).
- [67] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, "Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste", *Journal of Hazardous Materials 158*, 499–506 (2008).
- [68] G. Crini and P. Badot : Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of literature. *Progress polymer science 33* (2008) 399-447.
- [69] Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, Mars 2013, pp. 109-123 © 2013 Tous droits réservés Larhyss/Journal n° 13, Mars 2013. INFLUENCE DE PARAMETRES REACTIONNELS SUR LA STOECHIOMETRIE SULFATE D'ALUMINIUM/ACIDE PYROMELLITIQUE EN EAU DISTILLEE. BACHA N.1,2 , ACHOUR S.2
- [70] L.Zhenwang, L.Zhenluc, L.jranjan. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome.
- [71] CHABET DIS Saliha. Extraction et caractérisation de la chitin et du chitosane et application du chitosane modifié avec de l'argile active dans l'élimination d'un colorant.
- [72] Mane VP, Patil SS, Syed AA, Baig M.M.V. Bioconversion of low quality lignocellulosic agricultural waste into edible protein by *Pleurotus sajor-caju* (Fr.) Singer. *J Zhejiang Univ Sci B*. 2007; 8(10):745-51.

ANNEXE

ANNEXE

Le pourcentage d'élimination de bleu de méthylène par l'adsorption avec l'ammi visnaga après la coagulation-floculation :

L'évaluation du rendement d'élimination de bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$R = \frac{Abs^{\circ} - Abs}{Abs^{\circ}} \times 100$$

- Adsorption BM 1mg/L (abs0 = 0.166) Ch 10ml/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	2,4	67,47	72,90	51,20
t= 10min	27,71	69,88	73,50	59,64
t= 15min	34,33	72,29	71,69	60,84
t= 20min	37,95	72,90	71,69	62,04
t= 30min	37,34	71,68	72,29	62,04
t= 40min	39,75	72,29	70,48	62,65
t= 50min	40,69	72,29	71,08	62,65
t= 60min	41,56	69,88	72,29	63,85
t= 70min	42,77	69,88	72,89	65,06
t= 80min	43,97	69,88	72,89	64,46

- Adsorption BM 5 mg/L (abs0 = 0.732) Ch 10mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	52,18	64,75	49,31	82,10
t= 10min	52,32	64,89	49,59	84,01
t= 15min	52,32	66,53	52,45	85,10
t= 20min	53,82	68,16	52,86	84,56
t= 30min	54,37	66,80	53,14	84,56
t= 40min	54,78	67,34	54,64	83,19
t= 50min	60,10	68,16	56,01	83,19
t= 60min	60,38	67,89	56,28	83,06
t= 70min	60,51	67,89	56,42	83,06
t= 80min	60,51	68,16	56,69	83,33

- Adsorption BM 5 mg/L (abs0 = 0.732) Ch 20mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	63,80	75,68	74,18	78,82
t= 10min	64,61	77,049	75,13	80,05
t= 15min	65,16	77,45	74,72	78,14
t= 20min	66,12	77,73	76,09	79,64
t= 30min	66,53	78,14	75,68	78,68
t= 40min	67,35	78,55	77,45	79,37
t= 50min	67,35	78,41	77,59	78,27
t= 60min	67,35	79,37	78,82	78,41
t= 70min	67,62	78,96	78,82	78,55
t= 80min	67,76	79,10	78,96	78,27

- Adsorption BM 5mg/L (abs0 = 0.732) Ch 30mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	59,42	66,66	78,82	79,64
t= 10min	59,70	67,48	79,23	79,78
t= 15min	59,83	68,57	79,64	79,91
t= 20min	59,97	69,40	79,64	79,64
t= 30min	60,10	69,67	80,73	79,91
t= 40min	61,33	69,53	80,73	80,46
t= 50min	61,88	70,49	80,60	80,60
t= 60min	62,15	70,62	80,32	80,60
t= 70min	63,25	70,76	80,46	80,73
t= 80min	63,93	70,49	80,46	80,73

- Adsorption BM 10mg/L (abs0 = 1.413) Ch 10mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	72,25	75,72	78,13	78,27
t= 10min	72,46	76,36	78,20	79,54
t= 15min	72,75	76,29	79,05	80,11
t= 20min	72,82	76,43	80,46	80,04
t= 30min	73,10	76,57	81,03	79,19
t= 40min	72,82	76,64	81,45	79,68
t= 50min	73,53	76,85	81,17	79,68
t= 60min	74,23	76,57	81,03	79,97
t= 70min	75,01	76,99	81,31	80,11
t= 80min	75,15	77,21	81,24	80,11

- Adsorption BM 10(abs0 = 1.413) Ch 20mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	78,27	62,70	82,73	85,20
t= 10min	79,33	63,90	82,37	85,06
t= 15min	79,40	65,60	84,07	85,27
t= 20min	79,33	66,38	84,92	85,70
t= 30min	79,19	66,02	84,99	85,06
t= 40min	78,98	67,94	83,93	85,06
t= 50min	78,98	68,29	84,71	83,51
t= 60min	78,76	68,43	83,79	83,51
t= 70min	78,06	68,43	84,21	83,72
t= 80min	78,69	68,50	84,21	83,65

- Adsorption BM 10mg/L(abs0 = 1.413) Ch 30mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	73,53	82,09	83,08	88,18
t= 10min	73,60	81,88	85,20	89,59
t= 15min	73,81	82,23	84,71	89,95
t= 20min	73,88	82,73	84,92	90,09
t= 30min	74,66	81,74	85,63	90,02
t= 40min	75,01	81,67	85,77	89,66
t= 50min	75,65	81,59	85,98	89,73
t= 60min	75,72	82,09	86,12	90,16
t= 70min	75,58	82,16	85,98	90,51
t= 80min	75,58	82,23	86,12	90,16

- Adsorption BM 15mg/L (abs0 = 2.117) Ch 10mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	73,64	74,20	84,74	82,66
t= 10min	74,44	74,58	84,36	82,71
t= 15min	74,35	75,01	84,50	82,75
t= 20min	74,49	75,20	84,78	82,80
t= 30min	75,10	75,43	84,64	82,85
t= 40min	75,43	75,62	84,69	83,46
t= 50min	75,95	75,72	84,78	83,08
t= 60min	76,19	75,81	84,64	83,18
t= 70min	76,19	75,81	84,69	83,37
t= 80min	76,23	75,76	84,74	83,41

- Adsorption BM 15 mg/L(abs0 = 2.117) Ch 20mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	59,56	60,65	82,94	73,59
t= 10min	59,47	62,44	83,32	73,73
t= 15min	59,75	63,86	83,46	74,39
t= 20min	59,80	64,10	83,93	75,57
t= 30min	60,22	64	85,82	76,85
t= 40min	60,46	63,86	84,64	77,42
t= 50min	60,51	65,37	84,88	77,60
t= 60min	60,46	65,65	85,12	79,35
t= 70min	60,41	66,50	85,40	79,45
t= 80min	60,46	66,60	85,59	79,59

- Adsorption BM 15mg/L (abs0 = 2.117) Ch 30mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	65,51	72,17	85,07	88,14
t= 10min	66,27	75,24	85,82	88,75
t= 15min	66,36	75,57	87,05	88,66
t= 20min	66,50	76	87,43	88,71
t= 30min	66,32	78,79	87,90	88,80
t= 40min	66,74	79,87	87,81	88,89
t= 50min	65,94	80,01	87,90	89,32
t= 60min	66,41	80,49	87,95	89,27
t= 70min	66,41	80,34	88,04	89,46
t= 80min	66,36	80,49	88,14	89,46

- Adsorption BM 20mg/L(abs0 = 2.856) Ch 10mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	69,71	84,10	85,29	88,93
t= 10min	70,58	84,45	86,97	91,14
t= 15min	70,72	84,66	87,11	91,56
t= 20min	71,35	85,22	87,67	92,01
t= 30min	75,45	85,81	88,09	92,68
t= 40min	77,34	86,23	88,65	93,06
t= 50min	77,27	86,65	88,93	93,69
t= 60min	77,52	86,97	89,18	93,66
t= 70min	77,38	87,04	89,25	93,66
t= 80min	77,45	87,04	89,32	93,73

- Adsorption BM 20mg/L (abs0 = 2.856) Ch 20mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	62,32	65,16	72,23	76,78
t= 10min	77,59	68,13	72,37	78,39
t= 15min	78,78	68,66	72,96	78,53
t= 20min	79,16	69,04	74,64	78,95
t= 30min	79,83	71,21	75,87	79,51
t= 40min	80,28	71,35	75,59	79,97
t= 50min	80,91	71,88	76,40	81,26
t= 60min	81,26	72,16	77,69	81,19
t= 70min	81,16	72,23	77,73	83,19
t= 80min	81,23	72,23	77,66	83,08

- Adsorption BM 20mg/L (abs0 = 2.856) Ch 30mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	97,54	79,16	84,27	80,35
t= 10min	97,40	79,48	88,83	80,74
t= 15min	97,23	79,72	89,35	80,98
t= 20min	97,05	79,97	89,77	81,51
t= 30min	96,91	80,49	89,88	81,89
t= 40min	97,02	81,05	90,40	82,49
t= 50min	96,98	80,98	90,61	82,63
t= 60min	96,67	81,23	90,72	82,73
t= 70min	96,63	81,30	90,72	82,66
t= 80min	96,49	81,26	90,65	82,70

- Adsorption BM 25mg/L (abs0 = 3.483) Ch 10mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	85,58	82,97	90,35	83,14
t= 10min	86	83,40	91,07	86,01
t= 15min	86,90	85,87	92,04	86,24
t= 20min	87,42	85,78	92,30	86,93
t= 30min	89,54	86,41	93,33	88,08
t= 40min	89,86	87,33	93,91	88,45
t= 50min	90,03	87,56	94,17	88,60
t= 60min	90,26	87,59	94,11	88,68
t= 70min	90,35	87,56	94,08	88,63
t= 80min	90,47	87,51	94,11	88,60

- Adsorption BM 25mg/L (abs0 = 3.483) Ch 20 mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	85,04	90,61	85,15	81,73
t= 10min	85,70	92,87	86,87	83
t= 15min	86,33	93,88	87,59	83
t= 20min	86,73	94,08	87,99	82,97
t= 30min	86,64	94,34	88,34	83,21
t= 40min	87,82	95,14	88,57	83,51
t= 50min	88,28	95,34	88,80	83,72
t= 60min	88,25	95,49	88,94	84,20
t= 70min	88,34	95,55	89,03	84,06
t= 80min	88,37	95,55	89	84,35

- Adsorption BM 25mg/L (abs0 = 3.483) Ch 30mg/L

Le temps	R% 0.5	R% 1	R% 2	R% 3
t= 5min	85,84	85,81	85,67	84,20
t= 10min	86,30	85,96	86,53	85,75
t= 15min	86,13	86,39	88,08	86,64
t= 20min	86,59	86,56	89,57	86,87
t= 30min	87,05	87,30	90,26	86,93
t= 40min	87,10	87,56	90,35	86,85
t= 50min	87,16	87,53	90,49	87,74
t= 60min	87,45	87,53	90,26	87,71
t= 70min	87,51	87,48	90,23	87,65
t= 80min	87,59	87,53	90,18	88,17