

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Intitulé :

Utilisation d'un produit synthétisé (le Tar) dans l'élimination des micropolluants organiques (BM et IC) et inorganique (Ni)

Présenté par :

Mouissat Hadjla

Soutenu le 18/06/2025 devant le jury composé de :

M. Mastefai Asma	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Présidente
M. Miloudi Safia	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrante
M. Ould kada Zahra	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examinatrice
M. Chabani malika	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examinatrice

Année universitaire 2024/2025

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leur patience, leurs encouragements constants et les nombreux sacrifices consentis pour mon éducation.

À mes frères, pour leur soutien discret mais précieux, leur confiance en moi et les moments de motivation partagés tout au long de ce parcours.

À mes amis, pour leur amitié sincère, leur aide, leurs conseils et leur présence rassurante dans les moments difficiles comme dans les instants de joie.

Ce travail est le fruit de votre appui et de votre foi en moi.
Merci du fond du cœur.

Mouissat Hadjla



2025



Remerciements

Je remercie du fond du cœur Allah avant tous, le tout puissant, qui m'a accordé la force, la volonté et le courage afin de mener à bout ce travail. Je tiens à me remercier moi-même pour la persévérance, la patience et les efforts fournis tout au long de la réalisation de ce mémoire. Ce travail représente pour moi une étape importante, fruit de nombreux sacrifices et d'un engagement constant.

Je remercie du fond du cœur **mes chers parents**, pour leur amour, leur soutien moral, leurs encouragements permanents et leur confiance en moi. Leur présence et leurs prières ont été pour moi une force inestimable.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à **Madame Miloudi Safia**, mon encadrante, pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son accompagnement attentif et sa bienveillance tout au long de ce travail. Ses remarques pertinentes ont grandement contribué à l'enrichissement de ce mémoire. Je tiens à remercier Madame la présidente **Pr Mastefai.Asma** et les membres de jury M^{me} **Ould kada. Zahra** et M^{me} **Chabani malika** qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie également mes amies **Narimane, Fatima et kaltoum** pour leur soutien, leur aide précieuse et leur amitié sincère. Leur écoute, leur bonne humeur et leur présence m'ont beaucoup aidé à garder le cap dans les moments de doute.

À toutes les personnes qui m'ont soutenu(e) de près ou de loin, je vous dis un grand merci.



Résumé

Ce travail a pour objectif de remédier à la pollution de l'eau causée par les micropolluants, qu'ils soient organiques (comme le bleu de méthylène et l'indigo carmine) ou inorganique (tels que le Nickel), en utilisant un matériau naturel (le tar). L'étude s'est intéressée à l'influence de divers paramètres physiques sur le processus d'adsorption, notamment le temps d'agitation, la masse du matériau adsorbant, la température, le pH de la solution des polluants.

Les quantités optimales du tar utilisées pour l'adsorption ont été déterminées à 0,025 mg/L pour le bleu de méthylène et l'indigo carmine, et 0,0025 mg/L pour le nickel. Les résultats montrent que les meilleures conditions d'adsorption, favorisant un taux de rétention maximal des trois micropolluants, sont obtenues en milieu neutre et à température ambiante.

L'analyse thermodynamique indique que le processus d'adsorption est de nature physique et exothermique. Ainsi, le tar se révèle être un matériau naturel efficace pour l'élimination du bleu de méthylène, l'indigo carmine ainsi que l'ion métallique Ni(II).

ملخص

يهدف هذا البحث إلى معالجة تلوث المياه الناتج عن الملوثات الدقيقة، سواء العضوية مثل الميثيلين الأزرق والأكرمين النيلي، أو غير العضوية مثل النيكل، وذلك باستخدام مادة طبيعية هي القطران. وقد تناولت الدراسة تأثير مجموعة من العوامل الفيزيائية على كفاءة عملية الامتزاز، من بينها زمن التحريك، وكمية المادة الماصة، ودرجة الحرارة، ودرجة حموضة المحلول المحتوي على الملوث.

تم تحديد الكمية المثلى من القطران المستخدمة لامتزاز كل من أزرق الميثيلين والأكرمين النيلي والنيكل بـ 0.01 ملغم/لتر. وأظهرت النتائج أن أفضل ظروف لتحقيق أعلى كفاءة في الامتزاز تتمثل في وسط متعادل ودرجة حرارة الغرفة.

كما بين التحليل الديناميكي الحراري أن عملية الامتزاز ذات طابع فيزيائي وأنها طاردة للحرارة. ومن ثم، يُعد القطران مادة ماصة طبيعية فعالة في إزالة أزرق الميثيلين والأكرمين النيلي بالإضافة إلى أيونات النيكل (Ni^{2+}) من المياه الملوثة.

Abstract

This study aims to address water pollution caused by micropollutants, both organic—such as methylene blue and indigo carmine—and inorganic, such as nickel, through the use of a natural adsorbent material: tar. The research examines the impact of various physical parameters on the adsorption process, including stirring time, adsorbent mass, temperature, and the pH of the pollutant solution.

Optimal adsorption conditions were determined, with tar dosages of 0.01 mg/L for methylene blue, indigo carmine, and nickel. The findings indicate that maximum adsorption efficiency for all three micropollutants occurs under neutral pH and room temperature conditions.

Thermodynamic analysis confirms that the adsorption process is physical and exothermic in nature. Therefore, tar is demonstrated to be an effective natural adsorbent for the removal of methylene blue, indigo carmine, and nickel ions (Ni^{2+}) from contaminated water.

Sommaire

Dédicaces	
Remerciements	
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction.....	4
I.2. Pollution de l'eau.....	4
I.3.Sources de la pollution d'eaux	4
I.3.1. Source urbaine	4
I.3.2. Source agricole.....	5
I.3.3. Source industrielle	5
I.3.4. Source domestique	5
I.3.5.Source accidentelle	5
I.3.6. Source naturelle	5
I.4. Principaux polluants d'eau.....	6
I.5. Types des polluants.....	6
I.6. Polluants chimiques présents dans l'eau.....	6
II.1. Genévrier rouge (Juniperus phoenicea L)	7
II.1.1. Description	7
II.1.2. Noms vernaculaires et classification	7
II 1.3. Composition chimique.....	8
II.1.4. Usage du Juniperus phoenicea.....	8
II.2. Définition du (TAR)	9
II.3 Extraction traditionnelle d'une huile essentielle	9
II.3.1. Techniques d'extractions des huiles essentielles.....	10
II.3.1.1. Extraction par Hydro-distillation.....	10
II.3.1.2. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau.....	10
II.3.1.3. Hydro-diffusion	10

II.3.1.4. Extraction par solvant	11
II.3.1.5. Extraction par enflourage.....	11
II.3.1.6. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM).....	11
II.3.1.7. Extraction par ultrasons	11
II.4. Caractérisations physico-chimiques des huiles essentielles	12
II.4. 1. Propriétés physiques	12
II.4. 2. Propriétés chimique	12
II.5. Application des huiles essentielles	12
II.6. Mode d'extraction traditionnelle du Tar végétale « Gotrane »	12
III. Colorants	13
III.1.Historique des colorants	13
III.2.Origine des colorants.....	13
III.3. Définition du colorant	14
III.4. Procédés de traitement des colorants	15
III.4.1. Traitement Chimique.....	15
III.4.2. Traitement Physique.....	15
III.4.3. Traitement Biologique.....	15
III.5. Utilisation des colorants	15
III.6. Classification des colorants.....	16
III.6.1. Classification selon la constitution chimique.....	16
B. Colorants anthraquinoniques	16
C. Colorants xanthènes.....	16
D. Colorants indigoïdes.....	17
E. Colorants nitrés et nitrosés.....	17
F. Colorants triphénylméthanes.....	17
III.6.2. Classification tinctoriale.....	18
A. Colorants acides ou anioniques	18
B. Colorants basiques ou cationiques.....	18
III.6.3. Colorants réactifs.....	18
III.6.4. Colorants directs.....	19
III.6.5. Colorants à mordants.....	19
III.7. Toxicité.....	20

III.7.1. Sur L'environnement.....	20
III.7.2. Sur la santé humaine	20
III.8. Colorants étudiés	20
III.8.1. Indigo carmine.....	20
III.8.1. 1. Aperçu sur le colorant Indigo Carmine	20
III.8.1. 2. Définition d' indigo carmine	21
III.8.2. Bleu de méthylène	21
III.8.2.1. Utilisation du BM.....	22
III.8.2.2. Toxicité du bleu de méthylène	22
IV. Métaux lourds	23
IV.1. Définition	23
IV.2. Sources d'émission des métaux lourds	23
IV.3. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds	24
IV.4. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement	24
A. Symptômes neurologiques	24
B. Symptômes de la tête.....	25
C. Symptômes cardiaques	25
D. Symptômes digestifs.....	25
IV.5. Effet sur l'environnement	25
IV.6. MétaL Etudie: nickel.....	25
IV.6.1. Définition	25
IV.6.2. Propriétés physico-chimiques du nickel	26
IV.6.3. Effets toxiques du nickel sur la santé humaine et sur l'environnement.....	26
IV.6.3.1. Sur la santé humaine	26
A. Allergie au nickel	26
B. Cancer	26
C. Troubles respiratoires	27
IV.6.3.2. Sur l'environnement	27
A. Sur les plantes	27
B. Sur les invertébrés	27
C. Sur les poissons	27
V. Définition du phénomène de l'adsorption	27

V.1. Types d'adsorption	27
V.1.1. Adsorption physique (physisorption)	28
V.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption	28
V.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	28
V.3. Mécanisme d'adsorption	28

PARTIE EXPERIMENTAL

1. Introduction	34
2. Verreries et matériels	34
3. Réactifs chimiques utilisés	35
4. Protocol de traitement du matériau utilisé.....	35
5. Protocole expérimentale d'hydrodistillation.....	38
6. Protocole expérimentale d'adsorption des colorants et métaux lourds	39
7. Méthodes d'adsorption	39
Résultats et discussion	42
1. Introduction.....	45
2. Etude cinétique de l'adsorption du BM.....	49
3. Etude cinétique de l'adsorption d'IC	53
4. Modélisation d'isotherme d'adsorption	61
5. Etude cinétique de l'adsorption.....	65
Conclusion général.....	72
Références bibliographiques	72

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes. _____	14
Tableau I.2 : caractéristique physico-chimique de C.I. Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B)_____	21
Tableau I.3 : Principales caractéristiques physico-chimiques du BM _____	22
Tableau I.4: Classification périodique des éléments _____	23
Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques du nickel. _____	26
Tableau II.1: Réactifs chimiques utilisés _____	35
Tableau II.2 : Evolution du pH du l'écorce de juniperus au cours du traitement et lavage de l'écorce de juniperus lavée _____	36
Tableau II.3: Evolution de la masse de matériau sorbant écorce juniperus au cours du séchage _____	37
Tableau II.4: Bandes caractéristiques du Tar en IR _____	46
Tableau II.5: Bandes caractéristiques de Tar BM en IR _____	46
Tableau II.5: Bandes caractéristiques de Tar IC en IR _____	47
Tableau II.7 : Bandes caractéristiques de Tar –Ni en IR _____	48
Tableau II.8: Résultats cinétique de la rétention du BM à différents temps à pH=6.75 _____	49
Tableau II.9 : Effet de la masse de Tar sur l'adsorption du BM : _____	50
Tableau II.10: Résultats cinétique de rétention du BM à différents PH _____	51
Tableau II.11: Résultats cinétique de rétention du BM à différentes températures _____	52
Tableau II.12 : Résultats cinétique de la rétention de l'IC à différents temps _____	53
Tableau II.13: Effet de la masse de Tar sur l'adsorption de l'IC _____	54
Tableau II.14: Résultats cinétique de rétention de l'IC à différents PH _____	55
Tableau II.15: Résultats cinétique de rétention d'ICA différentes températures _____	56
Tableau II.16: Résultats cinétique de la rétention de Nickel à différents temps _____	57
Tableau II.17: Effet de la masse de Tar sur l'adsorption de Nickel _____	58
Tableau II.18: Résultats cinétique de rétention de Nickel à différents PH _____	59
Tableau II.19: Résultats cinétique de rétention du Ni à différentes températures _____	60
Tableau II.20: Constantes de Freundlich et Langmuir _____	65
Tableau II.21: Paramètres thermodynamiques. _____	70

Liste des figures

Figure I.1: la plante <i>Juniperus phoenicea</i> L	8
Figure I.2 : préparation du Tar	9
Figure I.3 : Anciens fours de l'extraction traditionnelle de tar	13
Figure I.4: Structure de colorant Azoïque	16
Figure I.5: Structure anthraquinone	16
Figure I.6 : structure du xanthène	16
Figure I.7 : Structure générale des colorants indigoïdes	17
Figure I.8 : Structure générale des colorants nitrés et nitrosés	17
Figure I.9: Structure d'un colorant triphénylméthane.	17
Figure I.10 : Exemples de colorants basiques.	18
Figure I.11 : Groupes réactifs du colorant réactif	19
Figure I.12: Exemple de colorants directs.	19
Figure I.13 : Colorant mordant .	19
Figure I.14 : Structure chimique de l'indigo carmine	21
Figure I.15:Déplacement du soluté lors de son adsorption	28
Figure I.16: Les cinq types d'isotherme d'adsorption d'après la classification B.D.D.T.	29
Figure II.1 : Evolution de la masse du l'écorce <i>juniperus</i> en fonction du temps	37
Figure II.2: Montage de hydrodistillation de <i>juniperus</i>	38
Figure II.3: Tar obtenu	38
Figure II.4: Courbe d'étalonnage du BM	44
Figure II.5: Courbe d'étalonnage du Ni(SO ₄)	44
Figure II.6: Courbe d'étalonnage du indigo carmine	45
Figure II.8: Bandes caractéristiques de Tar BM en IR	46
Figure II.9: Bandes caractéristiques de Tar IC en IR	47
Figure II.11: Effet de temps d'agitation du BM.	49
Figure II. 12: Effet de la masse de Tar sur l'adsorption n du BM	50
Figure II.13: Effet de pH de la solution sur la quantité de BM adsorbé par le Tar.	51
Figure II.14 : Effet de la Températures de la solution sur la quantité adsorbée de BM	52
Figure II .15: Effet de temps d'agitation de l'IC par le Tar.	53
Figure II.16 : Effet de la masse de Tar sur l'adsorption de l'IC	54

Figure II.17: Effet de pH de la solution sur la quantité d'IC adsorbé par le Tar	55
Figure II.18: Effet de la Températures de la solution sur la quantité adsorbée d'IC	56
Figure II.19: Effet de temps d'agitation du Nickel	57
Figure II.21: Effet de pH de la solution sur la quantité Nickel adsorbé par leTar	59
Figure II .22 : Effet de la Températures de la solution sur la quantité adsorbée de Nickel	60
Figure II.23: Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de BM	62
Figure II.24: Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de IC	62
Figure II.25: Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de Ni	63
Figure II .26 : Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de BM	63
Figure II.27: Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de IC	64
Figure II.28 : Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de Ni	64
Figure II.29 : Cinétique du Premier pseudo ordre du BM.	65
Figure II.30 : Cinétique du Premier pseudo ordre du IC	66
Figure II.31: Cinétique du Premier pseudo ordre du Ni	66
Figure II.32: Cinétique du second pseudo ordre du BM	67
Figure II.34: Cinétique du second pseudo ordre de Ni	68
Figure II.35 : Ln kc en fonction de l'inverse de la température du BM dans Tar	69
Figure II.36 : Ln kc en fonction de l'inverse de la température de l'IC dans Tar	70
Figure I.37 : Ln kc en fonction de l'inverse de la température de Ni dans Tar	70

Liste des abréviations

BM : Bleu de méthylène

IC : indigo carmine

Ni : nickel

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre, exprimée en (mg/L).

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

Q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche en (mg/g).

K : Constante de Langmuir : c'est le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption (L/mg).

I_0 : l'intensité incidente

I : l'intensité transmise

M : masse molaire (g/mol)

m : masse en gramme

V : volume en Litre

C : concentration (mol/l)

C_{eq} : Concentration du soluté à l'équilibre, exprimée en (mg/L)

C_0 : Concentration initiale en (mg/L)

V : le volume de la solution (L).

m : la masse de l'adsorbant (g).

Q_t : la quantité en mg par gramme d'adsorbant.

K_d : Constante de distribution

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L)

R : Constante des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹)

T : Température absolue (en Kelven).

ΔG° : Energie libre

ΔH° : Enthalpie

ΔS° : Entropie

ml : millilitre

min : minute

Introduction générale

L'eau est essentielle à la vie et joue un rôle crucial dans le développement économique des civilisations humaines, en raison de son utilisation dans de nombreux domaines, notamment l'industrie et l'agriculture.

Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité [1]. Ainsi, la pollution de l'eau, qu'elle soit d'origine accidentelle ou intentionnelle, constitue un enjeu mondial majeur. Elle provoque la dégradation de l'environnement, altère la qualité de l'eau et représente un danger pour la santé publique. Ce problème suscite aujourd'hui une préoccupation croissante à l'échelle internationale.

Les eaux résiduelles issues des activités industrielles, telles que celles de la galvanoplastie (riches en métaux lourds), de l'industrie textile (chargées en colorants) ou encore de l'industrie pétrolière (contenant divers additifs), représentent une source importante de pollution toxique pour les écosystèmes aquatiques. Face à cette problématique, la réglementation relative aux rejets d'eaux industrielles usées est devenue de plus en plus stricte, imposant aux industriels de traiter efficacement leurs effluents afin d'éliminer les polluants dangereux.

Parmi les techniques de dépollution, l'adsorption s'impose comme une méthode privilégiée, en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son efficacité. Dans ce contexte, de nombreux efforts sont actuellement consacrés à la mise au point de nouvelles classes d'adsorbants naturels, capables d'améliorer à la fois l'efficacité et la sélectivité de l'élimination d'une large gamme de micropolluants.

De ce fait, un nouveau concept qui se base sur l'application des biomatériaux qui sont de nouveaux adsorbants développés dans la protection de l'environnement. Ils sont abondants, moins coûteux et permettent une très bonne élimination des polluants organiques et inorganiques.

L'objectif de ce travail est d'évaluer la capacité, de l'extrait du produit naturel (le tar) d'adsorber les micropolluants notamment les métaux lourds (le nickel), les colorants (le bleu de méthylène et l'indigo carmine).

Le tar, matériau naturel abondant et facilement accessible, se distingue comme un candidat prometteur pour l'élimination des micropolluants, grâce à sa forte capacité d'adsorption qui lui permet de retenir efficacement diverses substances indésirables présentes dans l'eau polluée.

Notre travail se divise en deux parties principales :

La première partie est consacrée à une recherche des revues bibliographiques portant sur la problématique de la pollution hydrique, la définition des micropolluants – en particulier le nickel, le bleu de méthylène et l'indigo carmine – ainsi que leurs effets toxiques. Elle aborde également le phénomène d'adsorption utilisé pour leurs éliminations, les différents procédés de traitement des eaux contaminées, présentant le cadre de notre étude, notamment en définissant l'adsorbant naturel choisi ainsi que ses propriétés physico-chimiques.

La deuxième partie est consacrée aux produits chimiques, ainsi qu'aux techniques expérimentales et analytiques employées. Dans un premier temps, nous avons réalisé une

Introduction générale

hydrodistillation afin d'obtenir l'extrait de juniperus (le tar), nous décrivons la préparation du matériau utilisé. Ensuite, nous présentons les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour les tests d'adsorption des colorants (BM et IC) et du métal lourd (Ni).

Dans un second temps, nous exposons les résultats obtenus et en proposons une analyse et des commentaires détaillés.

Enfin, notre travail se conclut par une synthèse générale mettant en évidence les principaux résultats obtenus.

PARTIE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Aujourd'hui, la notion d'environnement est largement utilisée dans divers contextes, ce qui la rend parfois vague. Elle est souvent associée au monde vivant, incluant les animaux, les plantes et les micro-organismes. Ces espèces vivantes dépendent les unes des autres et de leur milieu, qui se compose d'innombrables " éléments" influents, qu'on appelle les facteurs écologiques. [2]

La définition la plus générale du terme de la pollution a été donnée par le 1er rapport du Conseil sur la qualité de l'Environnement de la Maison Blanche (1965) « La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît, en totalité ou en partie, comme un sous-produit de l'action humaine. Au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités récréatives milieu ». [3]

I.2. Pollution de l'eau

L'eau est un élément clé du développement durable de chaque pays. Bien que la planète soit majoritairement recouverte d'eau, celle-ci se trouve principalement dans les océans, tandis que l'eau douce ne constitue que 2,5 % des ressources totales. Pour répondre aux besoins humains et environnementaux, il est essentiel que cette eau soit de qualité, en raison de son importance vitale pour le maintien de la vie.

En outre, la population mondiale continue de croître régulièrement, ce qui signifie la consommation d'eau va également augmenter. Il a été estimé que d'ici 2025, plus de la moitié de la population mondiale sera confrontée à une crise de l'eau [4] Au fil des années, la qualité de l'eau se détériore principalement en raison des activités anthropiques, de la croissance démographique, de l'urbanisation non planifiée, de l'industrialisation rapide et de l'utilisation non qualifiée des ressources naturelles en eau. [5]

Si la qualité de l'eau est altérée, c'est tout un équilibre qui est menacé.

I.3.Sources de la pollution d'eaux

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestique n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états : solide, liquide ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. [6]

I.3.1. Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique ou les populations génèrent les $\frac{3}{4}$ des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). [6]

I.3.2. Source agricole

L'agriculture, dans toutes ses formes, contribue largement au rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Cette activité altère significativement la qualité et la dynamique de l'eau dans les écosystèmes, notamment par la modification du couvert végétal, le travail du sol, ainsi que l'utilisation de fertilisants chimiques (nitrates et phosphates) et de pesticides destinés à lutter contre les insectes nuisibles et les rongeurs. Le cycle de l'eau et de ses composés sont donc altérés par l'agriculture. De même que les sols et les eaux dans de nombreuses régions du monde se dégradent progressivement, avec la croissance de la production agricole au moyen de l'agrochimie et la mécanisation. [7]

I.3.3. Source industrielle

La pollution industrielle résulte de la production de déchets solides et liquides générés au cours des processus d'extraction et de transformation des matières premières en produits finis. Ces effluents industriels proviennent principalement de la consommation de l'eau dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils et des ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [8]. En général, ces effluents polluants constituent un risque d'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, et causent l'accumulation de ces polluants dans la chaîne alimentaire [9]

I.3.4. Source domestique

Les eaux usées domestiques proviennent des divers usages de l'eau au sein des foyers. Elles sont principalement chargées en polluants organiques et résultent essentiellement des rejets ménagers, tels que les eaux de lavage, les huiles usées ou encore les matières fécales. Elles se répartissent en eaux ménagères qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines et sont généralement chargées de détergents de graisses de solvants, de débris organiques. Et en eaux « vannes » il s'agit dans rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées. [10] [11].

I.3.5. Source accidentelle

Avec le déversement accidentel de produits toxiques dans le milieu naturel et qui viennent perturber l'écosystème. [12]

I.3.6. Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes. [9]

I.4. Principaux polluants de l'eau

Il existe plusieurs types de polluants de l'eau :

Le premier facteur est l'agent responsable de la maladie. Il s'agit de bactéries, de virus, de protozoaires et de vers parasites qui se développent dans les égouts et les eaux usées non traitées

Le deuxième type de polluants concerne les déchets qui nécessitent de l'oxygène, des déchets qui peuvent être décomposés par des bactéries qui nécessitent de l'oxygène.

Lorsqu'un bon nombre de ces bactéries qui décomposent les déchets fonctionnent, elles peuvent réduire la teneur en oxygène de l'eau, entraînant la mort d'autres espèces qui vivent dans l'eau (comme les poissons).

Le troisième type de polluants présents dans l'eau regroupe les substances inorganiques solubles, comme les acides, les sels et les métaux toxiques. Leur usage intensif rend l'eau impropre à la consommation ainsi qu'à la survie de la faune aquatique.

Les nutriments constituent un autre type de polluant de l'eau. Ce sont des nitrates et des phosphates solubles dans l'eau, qui provoquent une croissance excessive des algues et des plantes aquatiques, réduisant ainsi la teneur en oxygène de l'eau et l'asphyxie du milieu.

L'eau peut aussi être polluée par différents composés organiques, tels que le pétrole, les plastiques ou les pesticides, qui sont toxiques pour l'être humain ainsi que pour l'ensemble des espèces animales et végétales aquatiques.

Les sédiments en suspension constituent une catégorie de polluants particulièrement dangereuse. Ils limitent la pénétration de la lumière dans l'eau et peuvent également libérer des substances nocives, comme les pesticides, contribuant ainsi à la contamination du milieu aquatique. Enfin, les composés radioactifs solubles dans l'eau peuvent provoquer le cancer, des malformations néonatales et des modifications génétiques, et sont donc des polluants de l'eau très dangereux. [13]

I.5. Types des polluants

Les polluants émergents sont des contaminants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même à faible concentration peut avoir des effets difficiles à percevoir sur la santé humaine et les écosystèmes les principaux polluants aquatiques sont :

- ❖ Métaux lourds
- ❖ Produits pharmaceutiques
- ❖ Fluorure
- ❖ Arsenic
- ❖ Polluants émergents
- ❖ Les colorants

I.6. Polluants chimiques présents dans l'eau

Les principaux polluants chimiques présents dans l'eau [14]

- Les sels minéraux.
- Les acides et les alcalins.
- Les matières en suspension (MES).
- Les matières organiques (MO).

- Les matières inhibitrices (MI).
- Les déchets solides divers.
- Les détergents synthétiques.
- Les matières colorantes.

Juniperus est l'un des plus importants genres appartenant à la famille des Cupressacées [15]

Le genre *Juniperus* comprend environ 67 espèces et 28 variétés [16]. Les espèces de *Juniperus* sont des arbustes à feuilles persistantes ou des arbres qui préfèrent les sols secs rocheux ou sableux. Toutes les espèces sont originaires de l'hémisphère nord, à l'exception de *Juniperus procera* Hochst. ex endl. qui pousse également dans l'hémisphère sud (Afrique de l'Est) [17].

II.1. Genévrier rouge (*Juniperus phoenicea* L)

II.1.1. Description [18]

Juniperus phoenicea, généralement connu sous le genévrier de Phénicie, est un arbuste adapté au climat méditerranéen aride, il appartient à la famille cupressacée classé comme deuxième genre le plus diversifié des Conifères, avec 67 espèces et 34 variétés, toutes les variétés sont limitées à l'hémisphère Nord.

Ce petit arbre se trouve dans les populations irrégulières et souvent isolées sur l'ensemble de la région méditerranéenne (jusqu' à 1200 m), mais aussi dans les populations de montagne jusqu'à 2400 mètre.

Le Genévrier de Phénicie ou genévrier rouge (*J. phoenicea* L.) est un arbrisseau touffu ou un arbuste de 1 à 3 m de hauteur mais pouvant atteindre cependant jusqu'à 8 à 10 mètres. Au jeune âge, certaines feuilles sont en aiguilles et d'autres en écailles très petites, très imbriquées, opposées, formant le feuillage vert persistant de l'arbre après les premières années. Le fruit globuleux devient rouge et luisant à maturité.

Il existe plusieurs noms communs qui désignent *Juniperus phoenicea*, les plus courants sont genévrier de phénicie, Genévrier de lycie appelé également « zimba » (en chaoui) ou « ara'ar » en Algérie [19]

II.1.2. Noms vernaculaires et classification

Selon Quezel et Santa (1962) [20]. et Quezel et Gast (1998) [21] les noms vernaculaires de Genévrier de Phénicie (*Juniperus phoenicea*) sont les suivants :

- En Arabe : Ar'ar'.
- En Français : Genévrier rouge, Genévrier de Phénicie.
- En Anglais: Phoenician Cedar, Berry Bearing Cedar .

D'après Quezel et Santa (1962), la classification botanique de la plante *Juniperus phoenicea*, L, est la suivante :

- Règne : Plantae
- Embranchement : Spermatophytes
- Sous-embranchement : Gymnospermes
- Ordre : Pinales
- Famille : Cupressacées

- Genre : *Juniperus*
- Espèce : *Juniperus phoenicea*



Figure I.1: *Juniperus phoenicea* L. [22]

II 1.3. Composition chimique

Juniperus phoenicea a une huile essentielle (0,5-2% .min 0,75%) dont l'aspect qualitatif et quantitatif dépend de l'origine de la plante et de la maturité des baies qui sont constitués par : Une résine, des oligosaccharides (environ 30%), des tanins catéchiques (3-5%), des biflavonoïdes, des leucanthocyanes, des acides alcooliques et un alcool terpénique (sabinol) [23]. IL a permis d'identifier 73 des composés, les composés majoritaires sont l' α -pinène, le Δ^3 carène, β - phellandrène, le myrcène, linalol-tetrahydroxy-, germacrène-D et β phellandrenedrene [24].

II.1.4. Usage du *Juniperus phoenicea*

En Algérie et en Tunisie, le tronc du Genévrier est utilisé pour la menuiserie et la charpente lorsqu'il pousse droit. Son bois est principalement utilisé comme combustible et pour la production de charbon de bois. De plus, ses feuilles et ses baies sont utilisées sous forme d'infusions, teintures et extraits dans divers domaines et en médecine populaire contre plusieurs maladies. Ses cônes sont utilisés dans la cuisine et les boissons alcoolisées [25] [26] [27] [28]

Par ailleurs, son huile essentielle était utilisée, il y a des siècles, dans les cosmétiques et ses propriétés pharmaceutiques suscitent désormais un intérêt [29] [30]

Cette espèce est très utilisée en médecine traditionnelle, les feuilles sont utilisées, sous forme de décoction pour soigner le diabète, diarrhée et rhumatisme alors que les fruits séchés et réduits en poudre peuvent guérir les ulcérations de la peau et les abcès. Une infusion ainsi que l'huile essentielle sont diurétiques. D'autres activités ont également été démontrées pour un extrait sec en suspension aqueuse, notamment des effets anti inflammatoire et anti-œdémateux [22]

II.2. Définition de (TAR)

Les Tars se définissent par leur mode d'obtention. En effet, ils sont produits à partir de combustibles portés à haute température. Il existe plusieurs types de combustibles tels que les végétaux (pin, hêtre, bouleau, cèdre et cade), la houille ou le schiste (origine pétrolifère). Ces différents combustibles donnent des tars de nature différente [31]

On peut les classer plus précisément en 3 groupes :

- ❖ Les tars de bois (Tar de pin, Tar de hêtre, huile de bouleau, huile de cèdre, huile de cade) ;
- ❖ Les tars fossilifères (Tar de houille) ;
- ❖ Les goudrons sédimentaires (origine schisteuse, origine pétrolifère). [32]

Lorsque les combustibles sont soumis à une température élevée, ils génèrent divers gaz ainsi qu'un liquide sombre, insoluble dans l'eau, appelé tar. Les tars se distinguent par leur couleur brunâtre, leur densité élevée, leur forte odeur aromatique et une viscosité variable. Ils diffèrent par leurs compositions, leurs procédés d'obtention et leurs degrés de pureté. On peut noter tout de même des composés communs. Ainsi, les Tars réunissent la plupart des espèces moléculaires fondamentales tels que des acides, des phénols, des hydrocarbures paraffinés ou aromatiques. [31]



Figure I.2 : le Tar préparé par l'étudiant [Mouissat Hadjla]

II.3 Extraction traditionnelle d'une huile essentielle

L'extraction d'une huile essentielle est un processus à la fois complexe et minutieux, qui a pour objectif de recueillir les composés les plus volatils, subtils et sensibles produits par la plante, tout en préservant leur intégrité et leur qualité. Pour apprécier la difficulté de cette tâche, il suffit de considérer la rapidité avec laquelle le parfum d'une fleur, même la plus odorante, se libère et s'évanouit lorsqu'on froisse ses pétales. Une fois la cuticule cireuse des poches épidermiques brisée, l'essence s'échappe, dispersant plusieurs molécules odorantes dans l'air ambiant [33] [34]

II.3.1. Techniques d'extractions des huiles essentielles

II.3.1.1. Extraction par Hydro-distillation

Ce procédé implique l'immersion de la matière première dans un bain d'eau, le tout étant porté à ébullition. Généralement, cette méthode est réalisée à pression atmosphérique. La distillation peut être effectuée avec ou sans colomage des eaux aromatiques obtenues lors de la décantation. Cependant, ce processus présente des inconvénients majeurs en raison de l'action de la vapeur d'eau ou de l'eau à ébullition. Certains organes végétaux, notamment les fleurs, sont trop fragiles pour supporter les traitements par entraînement à la vapeur d'eau et par hydro distillation [35].

Cependant, le contact direct des constituants de l'huile essentielle avec l'eau peut entraîner des réactions chimiques qui modifient la composition finale de l'extrait [36] [37].

Les conditions opératoires, en particulier la durée de distillation, jouent un rôle crucial dans le rendement et la composition des huiles essentielles. C'est pourquoi des modèles mathématiques sont actuellement développés pour optimiser au mieux ces conditions et produire des huiles essentielles de manière reproductible. La labilité des constituants des huiles essentielles explique souvent pourquoi la composition du produit obtenu par hydro distillation diffère de celle du mélange initial présent dans les organes sécréteurs de la plante [38] [39] [40].

II.3.1.2. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

À la différence de l'hydrodistillation, cette méthode assure une séparation rigoureuse entre l'eau et la matière végétale. Elle utilise de la vapeur d'eau produite par une chaudière, qui traverse la plante disposée au-dessus d'une grille. Cette vapeur modifie la structure cellulaire des végétaux, libérant les composés volatils et formant ainsi un mélange d'eau et d'huile essentielle. Ce mélange est ensuite acheminé vers un condenseur et un essencier avant d'être séparé en deux phases distinctes : une phase aqueuse et une phase organique, correspondant à l'huile essentielle. Cette absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, ainsi qu'entre l'eau et les molécules aromatiques, prévient certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation qui pourraient altérer la qualité de l'huile [41]

II.3.1.3. L'hydro-diffusion

Ce mode d'extraction repose sur l'injection de vapeur d'eau du haut vers le bas à travers la matière végétale. Cette orientation permet une saturation rapide du végétal par la vapeur. Les extracteurs à hydro-diffusion tirent parti de l'action osmotique de la vapeur, qui permet de libérer l'huile essentielle sous forme d'azéotrope. Ce phénomène d'osmose constitue le cœur du processus d'hydro-diffusion. Le principe consiste à extraire et condenser l'azéotrope – mélange de vapeur et d'huile essentielle – en s'appuyant sur la gravité pour faciliter sa descente à travers la plante. La diffusion des huiles essentielles est donc favorisée par le phénomène de gravité. L'huile essentielle est recueillie au bas de l'alambic. Ce procédé, plus puissant que l'hydro-distillation, permet d'obtenir les huiles essentielles avec des rendements plus importants. Les autres avantages sont l'économie d'énergie calorifique due à

la réduction de la durée de distillation et l'absence d'hydrolyse des composés aromatiques car le matériel n'est pas en contact direct avec l'eau, mais uniquement avec la vapeur [42]

II.3.1.4. Extraction par solvant

Cette méthode en trois étapes a été utilisée pour la première fois sur des fleurs par le chimiste et pharmacien français Pierre Jean Robiquet en 1835 et elle est rapidement devenue une méthode populaire. L'avantage était que l'extraction pouvait se faire à température ambiante. Cependant, il s'agit d'un processus compliqué nécessitant un appareil coûteux.

- 1ère étape : Des solvants tels que le benzène, l'éther de pétrole et, plus récemment, l'hexane ont été utilisés pour extraire les parties volatiles des plantes. Cette première étape produit un mélange cireux appelé concrète (souvent environ 50% d'huile essentielle et 50% de cire). L'hexane est considéré comme sans danger et est utilisé dans plusieurs procédés d'extraction des aliments. Cependant, il est impossible d'éliminer tout le solvant après l'extraction.
- 2ème étape : Un solvant, généralement de l'éthanol, est utilisé pour dissoudre la cire. Cette étape est répétée plusieurs fois.
- 3ème étape : Le mélange alcool/cire est évaporé sous vide [43].

II.3.1.5. Extraction par enfleurage

L'enfleurage est une méthode traditionnelle qui consiste à placer l'organe producteur, le plus souvent une fleur, en contact direct avec une graisse. Au bout de quelques jours, cette graisse s'imprègne progressivement des huiles essentielles. On obtient alors des pommades qui sont utilisées telles quelles ou extraites par de l'éthanol. Les extraits alcooliques aux fleurs ainsi obtenus sont appelés « absolues » [44].

II.3.1.6. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM)

L'extraction par micro-ondes, appelée « Solvent Free Microwave Extraction » ou « SFME », est une nouvelle technique verte développée ces dernières années [45].

Cette méthode consiste à placer des matières végétales dans un réacteur à micro-ondes sans ajouter ni eau ni solvant organique. Le chauffage de l'eau contenue dans la matière végétale la fait gonfler et provoque l'éclatement des glandes et des réceptacles oléifères. Ce procédé libère, ainsi, l'huile essentielle, qui est évaporée par l'eau contenue dans la plante par distillation azéotropique. La vapeur passe, ensuite, à travers un condenseur à l'extérieur de la cavité micro-ondes, où elle est condensée. Le distillat est recueilli en continu dans l'ampoule à décanter. L'excès d'eau est renvoyé dans le récipient d'extraction. L'huile essentielle est recueillie directement et séchée.

II.3.1.7. Extraction par ultrasons

Les micro-cavitations, générées par ultrasons, désorganisent la structure des parois végétales, notamment les zones cristallines cellulodiques. Les ultrasons favorisent la diffusion et peuvent modifier l'ordre de distillation, des constituants des huiles essentielles.

L'extraction par les ultrasons est une technique de choix, pour les solvants de faible point d'ébullition, à des températures d'extraction inférieures au point d'ébullition. L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée d'extraction, d'augmenter le rendement en extrait et de faciliter l'extraction de molécules thermosensibles.

II.4. Caractérisations physico-chimiques des huiles essentielles

II.4. 1. Propriétés physiques

Selon Bardeau [46] et Bruneton [47]. Et Legrand [48]. Les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques:

- Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques, et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- Leur point d'ébullition varie de 160° à 240°C.
- Leur densité varie de 0,75 à 0,99 (les huiles essentielles de sassafras, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions).
- Elles ont un indice de réfraction élevé.

II.4. 2. Propriétés chimique

Les constituants des huiles essentielles appartiennent, de façon quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part, et le groupe des composés aromatiques dérivés du phénylpropane, beaucoup moins fréquents, d'autre part. Elles peuvent également renfermer divers produits issus de processus dégradatifs mettent en jeu des constituants non volatils [47].

II.5. Application des huiles essentielles

En dehors de leur usage strictement médical, les huiles essentielles trouvent leur place dans de nombreux secteurs, notamment la parfumerie, la cosmétique, l'agroalimentaire et l'industrie chimique. Deux grandes industries dominent ce marché mondial en plein essor : l'agroalimentaire et la parfumerie. Les huiles essentielles sont ainsi intégrées dans la fabrication de divers produits tels que :

- des denrées alimentaires comme les jus de fruits, les crèmes glacées, ou encore les confiseries ;
- le tabac destiné à la production de cigarettes ;
- les produits d'hygiène et de soins cosmétiques ;
- les parfums et les désinfectants pour locaux, en raison de leurs propriétés antiseptiques
- ainsi que certaines colles et vernis utilisés dans l'industrie chimique.

II.6. Mode d'extraction traditionnelle du tar végétale « Gotrane »

L'extraction d'essence végétale se fait par pyrogénéation (pérolyse). La distillation sèche, à l'abri de l'air, est une carbonisation qui dissocie, par la chaleur seule, les substances végétales en produits résiduels et produits distillés [49]. Elle est utilisée pour séparer les produits chimiques liquides contenus dans des matériaux solides.

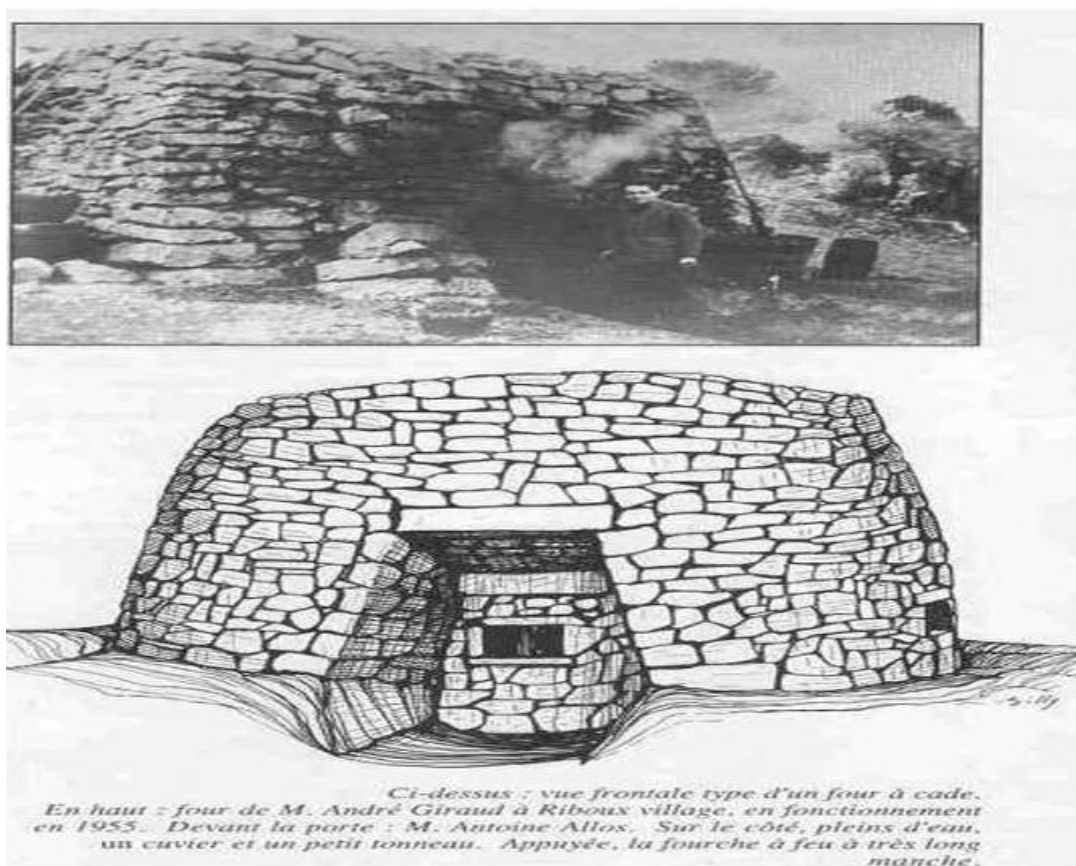


Figure I.3 : Anciens fours de l'extraction traditionnelle de Tar

III. Colorants

III.1. Historique des colorants

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire, ils sont d'origine naturelle, animale ou végétale et même extraits de minerais, jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base de minerais. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858. Les colorants ont été appliqués quotidiennement pour la peinture et la teinture du papier et du vêtement. Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels. [50]

III.2. Origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, l'histoire des couleurs et celle du textile sont liées. À travers des siècles, la production textile a entraîné l'avancement des recherches et des expérimentations sur les colorants et les techniques de coloration. L'invention de nouvelles couleurs, de teintes plus vives et résistantes a fait l'objet d'une recherche assidue, durant des siècles, des chimistes du moyen âge aux industries chimiques modernes.

La production des teintures représente donc depuis longtemps un intérêt non seulement scientifique mais aussi économique avec une importance capitale. Ce domaine

donnant lieu à des échanges commerciaux de produits aussi important. Quand on observe l'histoire des teintures textiles, il faut essentiellement distinguer entre les colorants naturels et colorants synthétiques. L'invention de ces derniers marquant un tournant technique, scientifique et économique majeur. [51]

III.3. Définition du colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent pendant très longtemps, extraits des milieux naturels tels que les plantes, les animaux et les minéraux.

Toutefois, l'obtention de ces colorants reste souvent coûteuse, en raison de procédés d'application complexes et difficilement reproductibles. L'évolution de l'industrie

des colorants a d'ailleurs suivi de près les avancées de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit, est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre : la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. [52]

Selon leur application et leur utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à plusieurs critères afin de garantir la longévité des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes. [53] [54]

Les colorants organiques, particulièrement ceux ayant un caractère acide ou basique Prononcé, ont une affinité accrue pour les fibres, ce qui rend leur persistance dans l'environnement et leur biodégradation moins favorables. [55]

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène. [53]

Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-) Nitroso (-N=O ou -N-OH) Carbonyl (=C=O) Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH) Thio (>C=S) Éthényl (-C=C-)	Amine secondaire (-NHR) Amine tertiaire (-NR ₂) Amine primaire (-NH ₂) Hydroxyl (-OH) Méthoxy (-OCH ₃) Groupements donneurs d'électrons

III.4. Procédés de traitement des colorants

Les rejets des effluents colorés dans la nature peuvent être considérés comme inoffensifs pour l'environnement, mais ils présentent un réel danger pour l'homme et son entourage en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs techniques ont été utilisées pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés se divisent en trois catégories [56]

III.4.1. Traitement Chimique

Traitement Chimique et qui incluse l'utilisation de :

- L'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- La réduction par (Na₂S₂O₄)
- La méthode compleximétrique.
- Résine l'échangeuse d'ions.

III.4.2. Traitement Physique

Traitement Physique qui comprend :

- Les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- L'adsorption.
- L'osmose inverse, filtration.
- L'incinération.

III.4.3. Traitement Biologique

Traitement Biologique et qui compte :

- Le traitement aérobie.
- Le traitement anaérobie.

III.5. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement:

- Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport,
- Colorants textiles à usage médical etc. [57].

III.6. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, classification selon leur constitution chimique, tinctoriale [58] :

III.6.1. Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

A. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. [59]

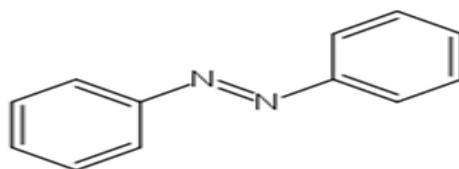


Figure I.4: Structure de colorant Azoïque. [59]

B. Colorants anthraquinoniques

Composés de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans de nombreux colorants. [60]

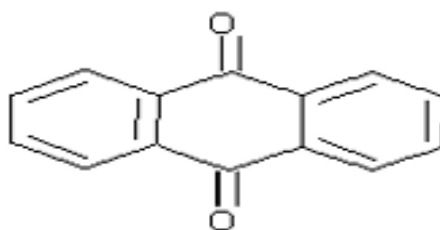


Figure I.5: Structure anthraquinone
(9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

C. Colorants xanthènes

Les xanthènes (figure I.6) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [61].

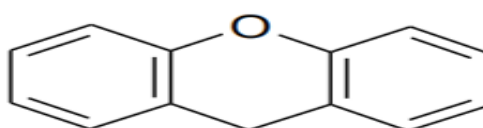


Figure I.6 : structure du xanthène

D. Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

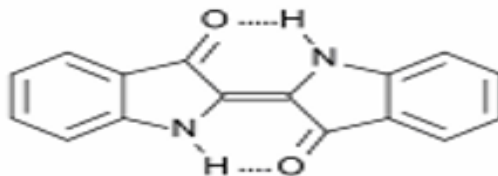


Figure I.7 : Structure générale des colorants indigoïdes

Ils sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. L'indigo sert principalement à la coloration des jeans. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même. [62]

E. Colorants nitrés et nitrosés

Ce type de colorants forme une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié principalement à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [63]

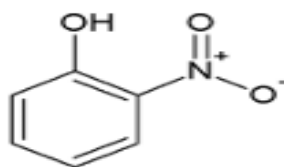


Figure I.8 : Structure générale des colorants nitrés et nitrosés

F. Colorants triphénylméthanes

Triphénylméthane est un dérivé du méthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central (voir Figure). Ils sont utilisés dans l'industrie du papier et du textile pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton et dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille [61].

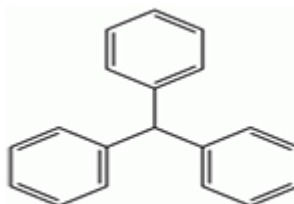


Figure I.9: Structure d'un colorant triphénylméthane.

III.6.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

A. Colorants acides ou anioniques

Ils sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [64]

B. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau (Figure). Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [65]

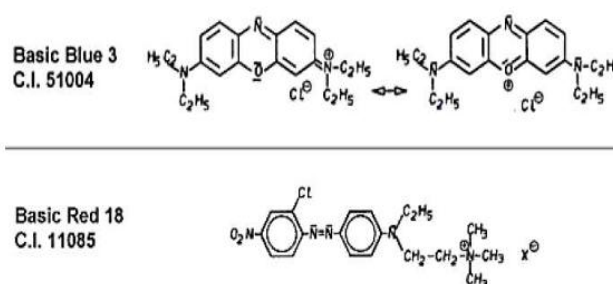


Figure I.10 : Exemples de colorants basiques.

III.6.3. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [66].

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électrophile du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. [67]

Ces colorants ont les structures suivantes :

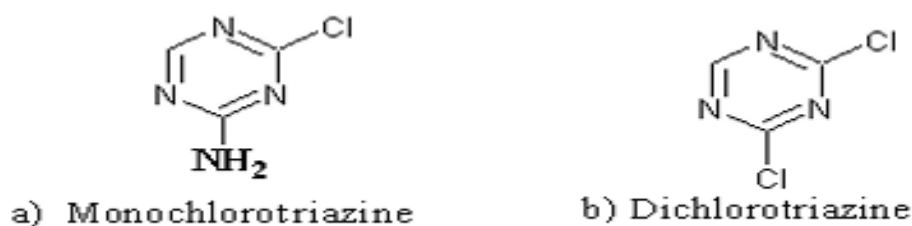


Figure I.11 : Groupes réactifs du colorant réactif

III.6.4. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. Leur solubilité dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.). Les colorants les moins stables à la lumière sont généralement utilisés pour teindre des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et divers articles bon marché. [68]

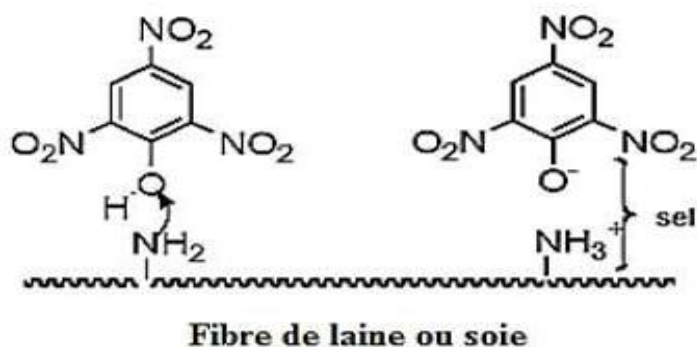


Figure I.12: Exemple de colorants directs.

III.6.5. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La figure donne un exemple de colorant mordant [10].

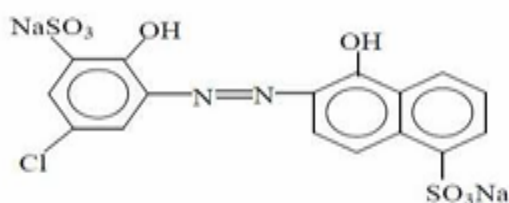


Figure I.13 : Colorant mordant .

III.7. Toxicité

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

III.7.1. Sur L'environnement

A. Eutrophisation : Sous l'effet de l'activité microbienne, les colorants libèrent dans l'environnement des nitrates et des phosphates. En concentration excessive, ces ions minéraux peuvent devenir nocifs pour les poissons et altérer la qualité de l'eau potable. Leur absorption par les plantes aquatiques stimule une prolifération anarchique de la végétation, ce qui perturbe l'équilibre de l'écosystème. Cette surcroissance limite la pénétration de la lumière et freine la photosynthèse, entraînant une diminution de l'oxygène dans les zones profondes des rivières et des plans d'eau stagnants.

B. Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. [69]

III.7.2. Sur la santé humaine

Les colorants sont largement utilisés dans les industries textiles, beaucoup d'entre eux sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations. Cependant, ces derniers sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement et ils sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants à base d'amines provoquaient des irritations de la peau, des dermites, des réactions allergiques, asthme et présentaient des effets cancérogènes et des tumeurs urinaires [70] [71]

III.8. Colorants étudiés

III.8.1. Indigo carmine

III.8.1. 1. Aperçu sur le colorant Indigo Carmine

L'indigo carmine est un colorant bleu naturel extrait de l'indigotier. Il fait partie de la famille des indigoïdes, c'est un indicateur de pH dont la couleur change pour des pH élevés, C'est aussi un indicateur du redox. Il permet de mieux détailler les anomalies du relief muqueux (ulcération, fissure, irrégularité de surface) et de marquer ainsi les marges d'une tumeur lorsque les limites en sont imprécises. Il est utilisé comme une teinture dans la formation de capsules, obstétrique et aidez pour détecter des fuites fluides amniotiques. Dans le cas d'inhalation, il affecte l'appareil respiratoire comme il peut causer une irritation de la peau et des yeux. [72]

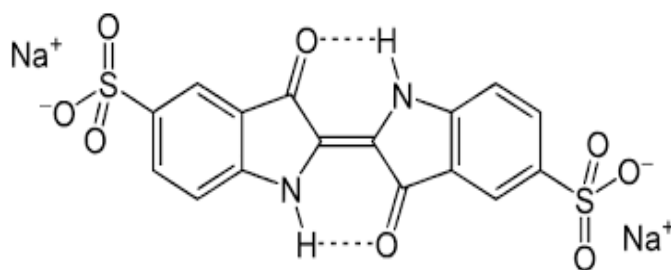


Figure I.14 : Structure chimique de l'indigo carmine

III.8.1. 2. Définition de indigo carmine

Indigotine, ou carmin d'indigo (E 132) est un colorant bleu aussi appelé carmin d'indigo. C'est un colorant très sensible aux oxydations, également utilisé en médecine, pour la détection des oxydants (chlorates, nitrates) dans le lait, pour colorer les fils de nylon chirurgicaux [73]. Symptômes rapportés : Urticaire

Tableau I.2 : caractéristique physico-chimique de C.I(83). Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B)

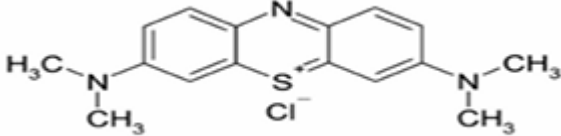
Caractéristique	Résultats
Formule	
Aspect	Solide violet
Ph	5.3 (10g/l)
Solubilité	10 g/l dans l'eau à 25c° très soluble dans l'éthanol
Odeur	Inodore

III.8.2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant basique cationique dérivé de la phénothiazine, il est largement utilisé en biologie en tant qu'un antimicrobien et agent photo dynamique, en piles solaires comme photo sensibilisateur, dans la photo catalyse [74]. et principalement dans les industries textiles. En général, environ 10 15 % de colorants utilisés sont perdus dans les effluents des unités de textile. Les colorants basiques comme le BM sont rapportés pour causer la dermatite, l'irritation de peau et le cancer [75]

En cas d'inhalation, il peut provoquer la respiration rapide ou difficile à court terme, tandis que l'ingestion par la bouche produit une sensation brûlante et peut causer la nausée, les vomissements et la confusion mentale Par conséquent, le BM pose des effets nocifs sur les écosystèmes aquatiques et sa disposition de l'eau est ainsi essentielle.

Tableau I.3 : Principales caractéristiques physico-chimiques du BM [76]

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	C₁₆H₁₈N₃SCI
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g mol⁻¹
Dimensions (A°)	15 (diamètre)
λ_{max}	665 nm
Structure	

III.8.2.1. Utilisation Le BM

Est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM: [77]

- ❖ Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- ❖ Il accélère la réduction des méthémoglobines.
- ❖ Un antiseptique, un antirhumatismal.
- ❖ Coloration du coton, bois, soie et papier.
- ❖ Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- ❖ Un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- ❖ Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique... etc.

III.8.2.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [78] dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. [79]

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [80]

L'exposition aiguë à ce produit peut provoquer :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux [81]
- Par inhalation : respiration rapide ou difficile [82] et augmentation de la fréquence cardiaque

- Par ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [83] , nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [84] [85]

La toxicité du bleu de méthylène envers les milieux aquatiques et plus précisément les algues et les petits crustacés

IV. Métaux lourds

IV.1. Définition

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse etc. [86]

D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. Les métaux lourds montrés dans **le tableau I.4**, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe aussi parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain. [87]

Bloc S												Bloc p					
H		Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement : les rejets physiques de plomb : l'industrie métallurgique et minière est la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. On peut citer également la présence de plomb dans les batteries automobiles (75 000 tonnes de plomb par an).

Les rejets atmosphériques : Ces rejets concernent la quasi-totalité des métaux mercure, cadmium, arsenic, chrome, plomb. Ceux-ci ont diminué de 50% entre 1990 et 1998 [88].

IV.3. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux

(Bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électron des cations métalliques de charge variable, ces cations métalliques qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables. [89]

IV.4. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement Effet sur la santé [90] [91]

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres. Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- ✚ irritabilité
- ✚ Peur
- ✚ nervosité
- ✚ inquiétude
- ✚ instabilité émotionnelle
- ✚ perte de confiance
- ✚ timidité (symptôme principal chez les adolescents)
- ✚ indécision
- ✚ perte de la mémoire immédiate
- ✚ toutes les sortes d'insomnies
- ✚ dépression

A. Symptômes neurologiques

- Picotements au niveau des mains
- Sensation persistante de brûlure accompagnée d'un engourdissement des membres inférieurs (symptôme typique d'une intoxication au mercure)
- Tremblements légers des mains

B. Symptômes de la tête

- Saignements gingivaux
- Récession des gencives exposant l'os maxillaire
- Mobilité dentaire anormale
- Haleine fétide persistante
- Sensation de brûlure au niveau des lèvres, de la langue et du visage

C. Symptômes cardiaques

- arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque
- Troubles de la pression artérielle (à ce propos, une étude à long terme menée sur 10 000 patients ont montré qu'après six mois de traitement par le DMPS, un agent chélateur, ces troubles avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était stabilisé à un niveau normal).

D. Symptômes digestifs

- Allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait
- Coliques

IV.5. Effet sur l'environnement [92] [93]

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles.

Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS.

IV.6. Métal Etudie : nickel

IV.6.1. Définition

Le nickel est un métal de couleur gris-argent, très brillant par polissage, de famille des métaux non-ferreux. Le nickel est malléable et ductile, conducteur de chaleur et d'électricité, fortement résistant à la corrosion et à l'oxydation, capable d'être magnétisé et d'être combiné avec d'autre métaux. Les états d'oxydation du nickel les plus communs sont : 0, +I, +II, +III et +IV. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré +II. Il résiste bien, ainsi que nombre de ses alliages, à la corrosion par les halogènes, les acides, les bases et par des produits chimiques variés. On utilise cette propriété dans les revêtements protecteurs. Le nickel est un excellent catalyseur de réduction, d'hydrogénation en milieu liquide et gazeux [94]

IV.6.2. Propriétés physico-chimiques du nickel

Le tableau suivant donne quelques propriétés physico-chimiques du nickel [95]

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques du nickel.

Symbole chimique	Ni
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Aspect	Métal blanc brillant, relativement dur, malléable et ductile
Electronégativité (v) 1,8	1,8
Masse atomique	58,71 g/mole
Numéro atomique	28
Température de fusion	1453 °C
Température d'ébullition	2732 °C
Masse volumique (20°C)	7,52 g/cm ³
Densité	8,9
Solubilité	Soluble dans l'acide nitrique dilué et Solubilité ne réagit pas avec les bases
Rayon atomique	1,51 Angstrom
Masse volumique à 20°C (g. cm ⁻³)	8.9
Energie de 1ère ionisation (KJ .mol ⁻¹)	735
Energie de 2ème ionisation (KJ .mol ⁻¹)	1753
Energie de 3ème ionisation (KJ .mol ⁻¹)	3387
Potentiel normal M ⁿ⁺ / M (v) -	- 0,25

IV.6.3. Effets toxiques du nickel sur la santé humaine et sur l'environnement

IV.6.3.1. Sur la santé humaine

A. Allergie au nickel :

Le nickel est l'un des allergènes les plus courants, touchant environ 10 à 20% de la population. L'allergie au nickel se manifeste par un eczéma de contact, une inflammation de la peau qui survient au contact d'objets contenant du nickel. Les symptômes de l'allergie au nickel peuvent inclure des rougeurs, des démangeaisons, des plaques et des vésicules. [96]

B. Cancer :

Le nickel est classé comme cancérigène probable pour l'homme par le Centre international de recherche sur le cancer. L'inhalation de poussières de nickel, en particulier dans le cadre professionnel, peut augmenter le risque de cancer du poumon, de la cavité nasale et des sinus.

C. Troubles respiratoires :

L'inhalation de poussières de nickel peut également causer des troubles respiratoires, tels que la bronchite chronique et l'asthme. [97]

IV.6.3.2. Sur l'environnement : [98]

A. Sur les plantes :

- toxique sur la majorité des plantes.
- provoque des changements de la composition des algues à partir de $2\mu\text{g}$ de Ni^{2+} /L.

B. Sur les invertébrés :

- La concentration létale typique est de l'ordre de 0.5 à 20 mg /L et plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique

C. Sur les poissons

- Diminution de la calcification du squelette
- Augmentation du taux d'hématocrite et du taux d'hémoglobine
- diminution de la capacité de diffusion des ouïes qui donne l'asphyxie. Concentration létale est $>1\text{mg/L}$

V. Définition du phénomène de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène interfacial, consistant en la fixation physique de molécules à la surface d'un solide. Elle peut se produire aussi bien entre un solide et un gaz qu'entre un solide et un liquide, et concerne toutes les surfaces de manière générale.

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.

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. [99]

V.1. Types d'adsorption

En fonction des types d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que des forces responsables de la fixation des adsorbats à la surface solide, on distingue deux formes d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

V.1.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique (physisorption) est un phénomène spontané et réversible. La fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface [100]

V.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption [101]

La chimisorption est un processus impliquant des liaisons covalentes et parfois ioniques entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbât. Contrairement au phénomène d'adsorption chimique s'observe aux hautes températures, elle met donc en jeu une chaleur d'adsorption assez grande. La chimisorption dépend fortement de la nature de l'adsorbant et donc implique l'existence à la surface du solide d'un certain nombre de sites d'adsorption sur lesquels les molécules, radicaux ou ions peuvent se fixer. Elle engendre une couche mono moléculaire et elle est souvent difficilement réversible.

V.2. Description du mécanisme d'adsorption

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

- 1)-diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2)-transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 3)-réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [102]

V.3. Mécanisme d'adsorption

Le transfert d'un soluté depuis une phase liquide, où il est initialement dissous, vers une phase solide (l'adsorbant), où il est retenu à la surface, peut être décrit en quatre étapes distinctes, comme illustré à la figure :

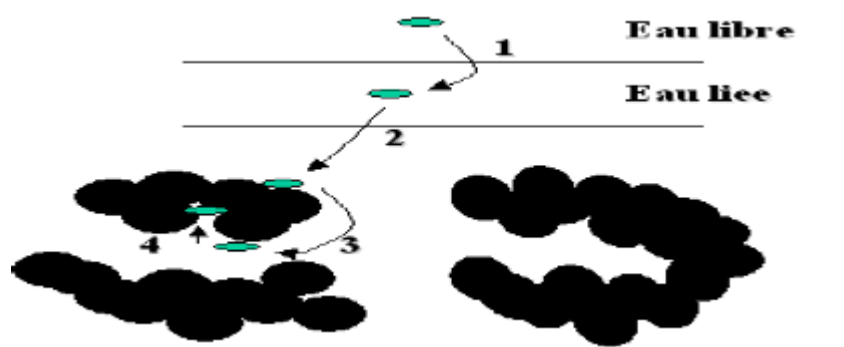


Figure I.15:Déplacement du soluté lors de son adsorption [103]

Les étapes de déplacement de soluté sont :

- **Etape 1** : transfert de la particule (très rapide).
- **Etape 2** : déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact de l'adsorbant (rapide).
- **Etape 3** : diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (lente).

- **Etape 4:** adsorption dans un micropore (très rapide). [103]

V.4. Isothermes d'adsorption

Les systèmes formés par un adsorbant et un adsorbé ne présentent pas tous le même comportement. L'étude des phénomènes d'adsorption se fait généralement à travers leur comportement isotherme. Les isothermes d'adsorption traduisent, à température constante, la relation à l'équilibre entre la quantité de soluté adsorbée et sa concentration dans la phase liquide.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure présente cette classification [99].

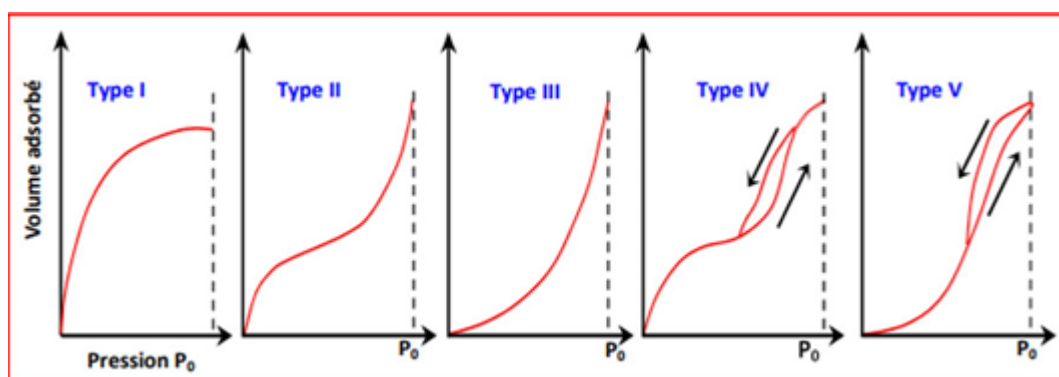


Figure I.16: Les cinq types d'isotherme d'adsorption d'après la classification B.D.D.T. [104]

✚ Isotherme de type S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [105]. Ce type indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [106].

✚ Isotherme de type L

Les isothermes de la classe L, à faible concentration de l'adsorbé en solution, présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [106].

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente [107].

L'isotherme de type H

La forme « H », dite « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique. Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

Isotherme de type C

La forme « C », dite « partition constante », est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant [17]. Le type C, montre une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.

V.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- q_m : la quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g) [105]
- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L)
- b : une constante liée à l'énergie d'adsorption ($b \propto e^{-\Delta G/RT}$) (1/mg).
- R : représente la constante des gaz parfait.
- T : la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \times \frac{1}{C_e}$$

selon la représentation de weber

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ ou $C_e/q_e = f(C_e)$, une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b . La théorie de Langmuir implique en fait :

- ✚ L'existence de sites définis d'adsorption;
- ✚ Une et une seule entité adsorbée par site;
- ✚ Une énergie d'adsorption constante;
- ✚ L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. L'inconvénient de ce modèle d'adsorption est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai. L'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel R_L , qui se présente sous la forme suivante [99]

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0}$$

✚ **Modèle de Freundlich**

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique dans le cas où l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Cela en présence d'un adsorbant ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important et une surface hétérogène avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation (I.3). Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré : il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples [108] [109]

$$q_e = K_F.C_e^{1/n}$$

Où K_F et n sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

La constante $1/n$ (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1$) ou faible ($1/n > 1$). [109]

PARTIE EXPERIMENTAL

1. Introduction

Ce chapitre est dédié aux produits chimiques et appareillages, et aux techniques analytiques utilisées. En premier lieu, nous avons commencé par la préparation de matériau

« Le Tar » utilisé dans notre travail. Nous décrirons, en deuxième lieu, les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption de deux colorant, et de métal lourd sur le tar, et en fin, la caractérisation de nos matériaux par l'infra-rouge, et spectrophotomètre UV-Visible.

2. Verreries et matériels

Les verreries et matériels utilisés dans les différentes étapes de nos recherches sont:

Verreries

- Bécher 2 L
- Cristallisoirs.
- Bécher 100 ml, 50ml
- Barreaux
- Erlenmeyer
- Fioles jaugées 100ml, 50ml
- Verre de montre
- Spatule
- Cuve
- Micropipette 1000µl.
- Pissette.
- Tube à essais
- Entonnoir
- ballon de 1000 ml
- réfrigérant à boule (+ tuyaux)
- chauffe-ballon

Matériels

- Etuve
- Agitateurs magnétiques
- Barreau magnétiques, aimant
- Thermomètre
- Spectrophotomètre UV- Visible
- Spectrophotomètre IR
- Balance analytique électronique
- PH-mètre
- plaque chauffante
- support élévateur

3. Réactifs chimiques utilisés

Tableau II.1: Réactifs chimiques utilisés

Réactifs	Formule brute	Masse molaire
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997 g/mol
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319,85 g/mol
Indigo carmine	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	466,36 g/mol
Tampon ⁷	/	/
Arsenazo	C ₂₂ H ₁₈ As ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂	776.363 g/mol
Acide nitrique	HNO ₃	63,01 g/mol
Sulfate de nickel	NiSO ₄	154,75 g/mol

4. Protocol de traitement du matériau utilisé

4.1. Mode opératoire de lavage de l'écorce de juniperus

Préparation de matériau (Tar)

Dans le cadre du traitement préliminaire sous des conditions définies arbitrairement, une masse de **12 g** de l'écorce juniperus a été mise en contact avec **2 L** d'eau distillée dans une bécher. Le mélange obtenu a été soumis à une agitation vigoureuse pendant **4 heures** à **température ambiante 25°C**, afin d'assurer une homogénéisation optimale et un bon contact les phases.

À l'issue de cette agitation, une **filtration** a été effectuée, suivie d'un **lavage intensif à l'eau distillée** (volume utilisé : **300 mL**), jusqu'à stabilisation du **pH** de la solution.

Comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau II.2 : Evolution du PH du l'écorce de juniperus au cours du traitement et lavage de l'écorce de juniperus lavée

/	Temps	Traitement et lavage	pH	Couleur des solutions	Couleur de L'écorce juniperus	
					Couleur de surface	Couleur de fond
1	t ₀	2L d'eau distillée + agitation fort	6.195	Incolore et Transparente	Marron foncé	Beige Fance
	t = 4h	/	6.195	Marron foncé	Marron fance	Beige fance
2	t=3h	300 ml d'eau distillée + agitation fort	6.20	Marron claire	Marron Claire	Beige
3	t=2h	300 ml d'eau distillée + agitation fort	6.30	Marron claire claire	Creme	Beige sable
4	t=2h	300 ml d'eau distillée + agitation fort	6.52	Jaune clair + Mousse blanche	Creme claire	Lin
5	t =2h	300 ml d'eau distillée + agitation fort	7.08	Blanc trouble	Claire	Claire
6	t=1h	300 ml d'eau distillée + agitation fort	7.15	Claire	Claire	Claire
7	t=45min	300 ml d'eau distillée + agitation fort	7.59	Clair	Taupe clair	Beige taupe
8	t=30min	300 ml d'eau distillée + agitation fort	7.61	Incolore	Taupe clair	Blanc casse
9	t=30min	300 ml d'eau distillée + agitation fort	7.61	Transparent	Brun clair	Blanc casese

Détermination du temps nécessaire pour le séchage de l'écorce juniperus

Après fixation de PH en prend l'écorce juniperus, et les séchons au etuve à 90°C jusqu'à ce que la masse soit fixée.

Tableau II.3: Evolution de la masse de matériau sorbant écorce juniperus au cours du séchage

Temps (mn)	5	15	20	30	35	45	50	55	60
Quantité (g)	21.0406	19.9558	19.0326	18.0994	18.0053	15.1059	14.1216	13.0754	12.2256

65	70	80	85	90	95	100	120	170	200
10.4913	9.5266	8.7575	8.5823	8.4799	8.4035	8.3890	8.3626	8.2914	8.2914

245
8.2914

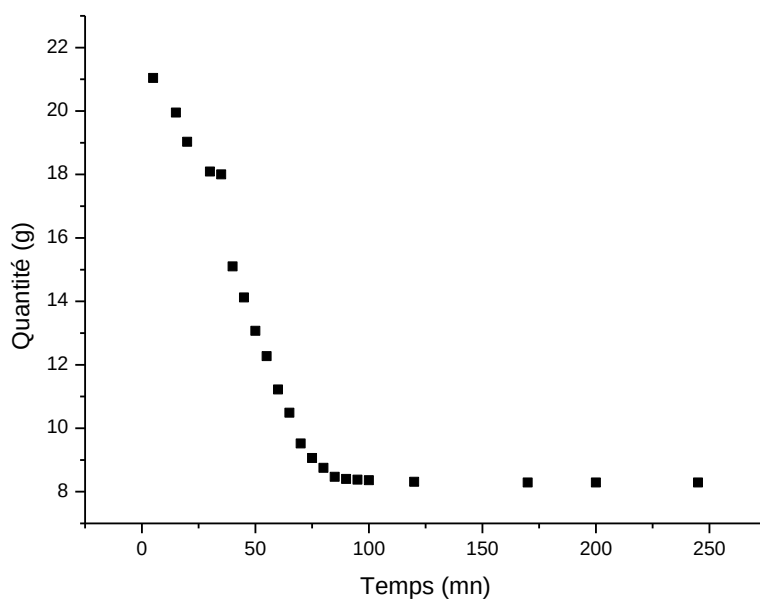


Figure II.1 : Evolution de la masse du l'écorce juniperus en fonction du temps

Comme l'indique respectivement le **tableau II.3. La figure II.1.** Le temps nécessaire pour sécher cette masse de sorbant est de l'ordre de **170mn**, donc nous avons obtenu **8,29 g** du sable après l'avoir lavé, c'est-à-dire **82,9%**, ou en d'autres termes, nous avons perdu **17,1%**.

5. Protocole expérimentale d'hydrodistillation

On pèse 200 g d'écorce de Juniperus, que l'on place dans un ballon. On y ajoute ensuite 100 ml d'eau distillée. Le montage est réalisé à reflux. Après 2 heures de chauffage, on récupère le Tar (matériau) obtenu.



Figure II.2: Montage de hydrodistillation de juniperus



Figure II.3: le Tar obtenu

6. Protocole expérimentale d'adsorption des colorants et métaux lourds

Préparation des solutions

Préparation de solutions du colorant IC

Nous avons préparé une solution mère de concentration **40mg/l** du bleu méthylène dans **100ml** de l'eau distillée.

La loi utilisée pour calculer la masse :

$$m=C.V.M$$

Préparation de solutions du colorant BM

Nous avons préparé une solution mère de concentration **10^{-3} M** du bleu méthylène dans **100ml** de l'eau distillée.

La loi utilisée pour calculer la masse :

$$m=C.V.M$$

On a préparé une solution de BM pour la préparation de la solution mère ; ont pesé 0.032g de BM et on a met dans **100 ml** d'eau déminéralisé. (La concentration de BM est de **10^{-3} M**).

Une solution de concentration de **$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$** et de **$10^{-4} \text{ M}$** et de **$5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$** et de **$10^{-5} \text{ M}$** et de **$5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$** volume 100 ml a été préparée par la dilution de la solution précédente grâce à la relation suivante :

$$C_1.V_2=C_2.V_2$$

Préparation de solution de Sulfate de nickel

Une solution mère contenant **10^{-4} M** de sulfate de nickel NiSO_4 a été préparée en utilisant 100 ml d'eau distillée.

Et faire la dilution de la solution mère grâce à la relation suivante :

$$C_1.V_2=C_2.V_2$$

7. Méthodes d'adsorption

Méthode d'adsorption du colorant BM

- ❖ **Effet de temps** : Nous ajoutons 0.01g de Tar à 10 ml d'une solution BM de concentration **10^{-4} M** avec un changement de temps de contact (5min ,10min, ,15min, 30min, 45 min, 60min, 120min, 240min) à une température 25°C , et agitons à vitesse moyenne.
- ❖ **Effets de masse** : On ajoute différentes masses de Tar (0,0025g, 0,005 g, 0,01 g, 0,015 g, 0,025g) à 10 ml d'une solution BM de concentration **10^{-4} M** et agitons à vitesse moyenne pendant 45 minutes à une température de 25°C .

- ❖ **Effets de pH** : dans cette étape on change le pH et on fixe la masse 0.025g et la température à 25°C, la concentration de solution BM à 10^{-4} M, une vitesse d'agitation moyenne et le temps contact à 45 min.
- ❖ **Effet de la température** : Nous introduisons 0,025 g de Tar dans ml d'une solution de bleu de méthylène (BM) à une concentration de 10^{-4} M. Le mélange est agité à vitesse moyenne pendant 45 minutes, à différentes températures : 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 35°C, 45°C et 50 °C.

Méthode d'adsorption du colorant IC

- **Effet du temps** : Une masse de 0,01 g de Tar est ajoutée à 10 ml d'une solution de IC de concentration 10^{-4} M. L'étude est réalisée en faisant varier le temps de contact (5,10, 15, 30, 45, 60, 120 et 240 minutes) à une température constante de 25 °C, sous agitation moyenne.
- **Effets de masse** : Des masses croissantes de Tar (0,0025 g, 0,005 g, 0,01 g, 0,015 g, 0,025 g) sont ajoutées à 10 ml d'une solution de IC de concentration 10^{-4} M. Le mélange est ensuite agité à vitesse moyenne pendant 5 minutes à une température constante de 25 °C.
- **Effet du pH** : Au cours de cette étape, le pH de la solution est modifié, tandis que les autres conditions expérimentales sont maintenues constantes : une masse de 0,025 g de Tar, une température de 25 °C, une concentration en IC de 10^{-4} M, une agitation à vitesse moyenne et un temps de contact de 5 minutes.
- **Effet de la température** : Une masse de 0,025 g de Tar est ajoutée à 10 ml d'une solution de Indigo Carmine (IC) de concentration 10^{-4} M. Le mélange est agité à vitesse moyenne pendant 5 minutes, sous différentes températures : 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C et 50 °C.

Méthode de l'adsorption de Nickel

- **Effet de temps d'agitation** : à 10 ml d'une solution Ni à concentration 10^{-4} M, nous ajoutons 0,01 g de Tar et agitons à une vitesse moyenne, en changeant le temps de contact (5min, 15min, 30min, 60min, 120min) à une température de 25°C.
- **Effets de masse** : Des échantillons de Tar, de masses variant de 0,0025 g à 0,025 g (avec les valeurs intermédiaires suivantes : 0,0025 g, 0,005 g, 0,01 g, 0,015 g, 0,025 g), sont ajoutés à 10 ml d'une solution de Nickel à une concentration de 10^{-5} M Le mélange est ensuite agité à une vitesse modérée pendant 5 minutes, à une température constante de 25 °C.
- **Effets de pH** : lors de cette étape, on change le pH (2,3,5,9,10) en utilisant les solutions de NaOH (0,1N) et HNO₃ (0,5N), et on fixe la masse 0.0025g, la température à 25°C, la concentration 10^{-4} M, une vitesse d'agitation moyenne et le temps de contact à 5 min.
- **Effet de la température** : Nous ajoutons 0.0025g de Tar à 10 ml d'une solution nickel de concentration 10^{-4} M, et on agite pendant 5 minutes à vitesse moyenne avec un changement de température (15°,20 °,35°,45°, 50°C).

Calcul des rendements (R%) et quantités adsorbées

La formule employée pour calculer le rendement est la suivante :

$$R\% = (C_0 - C_{eq})/C_0 \times 100$$

La loi utilisée pour calculer la quantité est :

$$Q_t = (C_0 - C_{eq}) \times \frac{V}{m}$$

Résultats et discussion

❖ Courbes d'étalonnages

Afin de déterminer la concentration optimale des polluants utilisés dans cette étude, nous avons réalisé un dosage précis de différentes concentrations connues de Nickel(Ni) et du colorant BM et IC. Les courbes d'étalonnage obtenues par spectroscopie UV-visible ont permis d'évaluer avec précision la concentration des polluants.

• Préparations des solutions mères du micropolluant

A : pour le colorant BM:

$$M_w = 154.75 \text{ g/mol} \quad C = 10^{-2} \text{ M} \quad V = 100 \text{ ml}$$

$$m = 154.75 * 10^{-2} * 100 * 10^{-3}$$

$$m = 0.032 \text{ g}$$

B: pour le colorant IC:

$$M_w = 466.36 \text{ g/mol} \quad C = 8.57 * 10^{-4} \text{ M} \quad V = 100 \text{ ml}$$

$$m = 466.36 * 8.57 * 10^{-4} * 100 * 10^{-3}$$

$$m = 0.04 \text{ g}$$

C : pour le métal Ni(SO₄):

$$M_w = 154.75 \text{ g/mol} \quad C = 10^{-2} \text{ M} \quad V = 100 \text{ ml}$$

$$m = 154.75 * 10^{-2} * 0.100$$

$$m = 0.26 \text{ g}$$

- Pour tracer les courbes d'étalonnages on a fait la dilution des solutions mères des colorants et des métaux en des solutions filles de différentes concentration.

❖ Mode opératoire

Pour les colorants

- Un échantillon de colorants BM et IC, nous mettons dans l'appareil UV-visible

Pour le métal

- On introduit dans un bécher 4ml de la solution fille, on ajoutant 2 ml de solutions tampon 7 et 1 ml du colorant l'arsenazo (10^{-4} M).
- On utilisant le spectrophotomètre UV-visible et la lecture de l'absorbance se fait directement.

La courbe d'étalonnage du BM

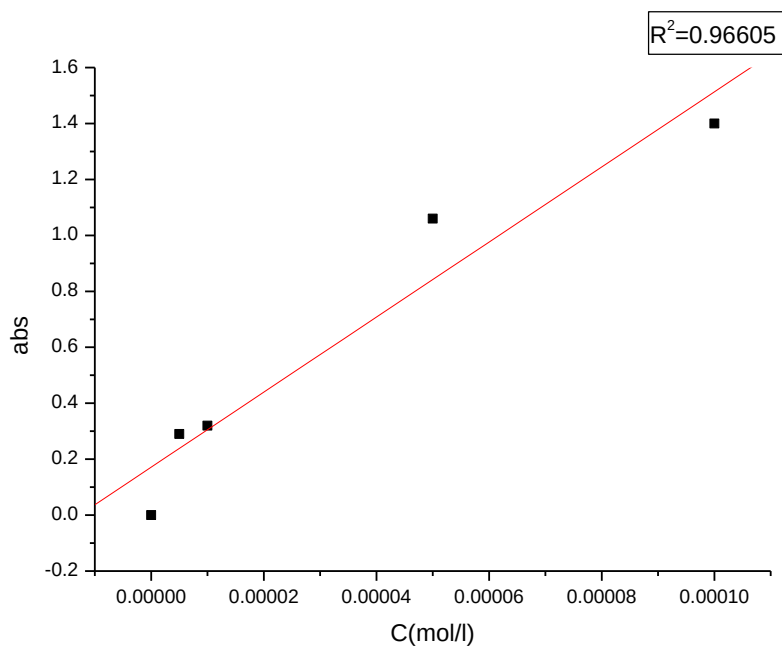


Figure II.4: La courbe d'étalonnage du BM

La courbe d'étalonnage du Ni(SO₄)

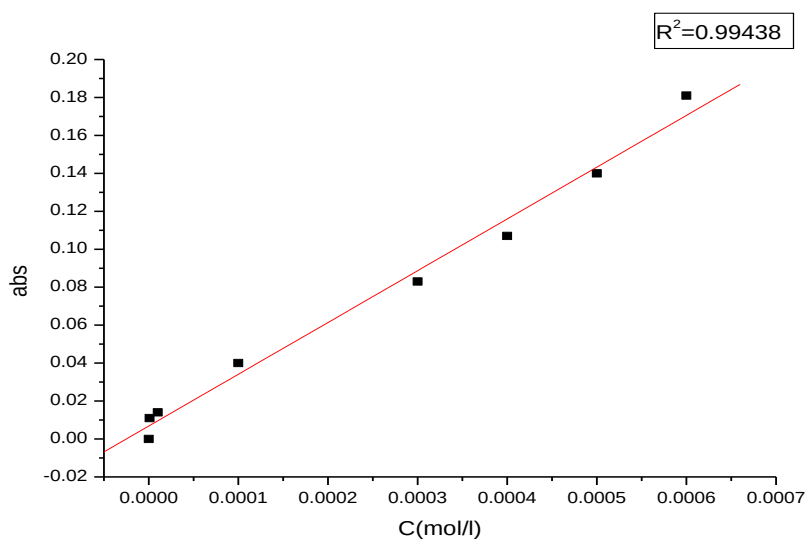


Figure II.5: La courbe d'étalonnage du Ni(SO₄)

La courbe d'étalonnage d'IC

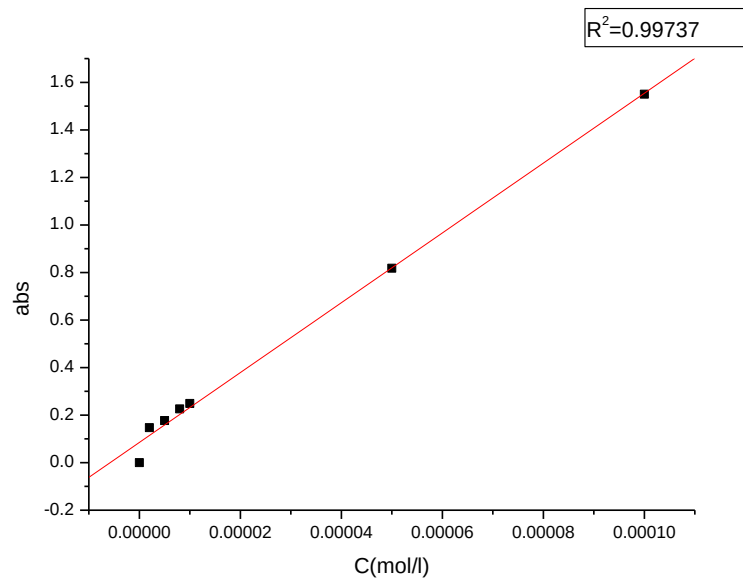


Figure II.6: Courbe d'étalonnage du indigo carmine

❖ Caractérisation par spectroscopie IR

1. Introduction

L'identification primaire de l'adsorption de tar micropolluants utilisés est réalisée par spectroscopie IR

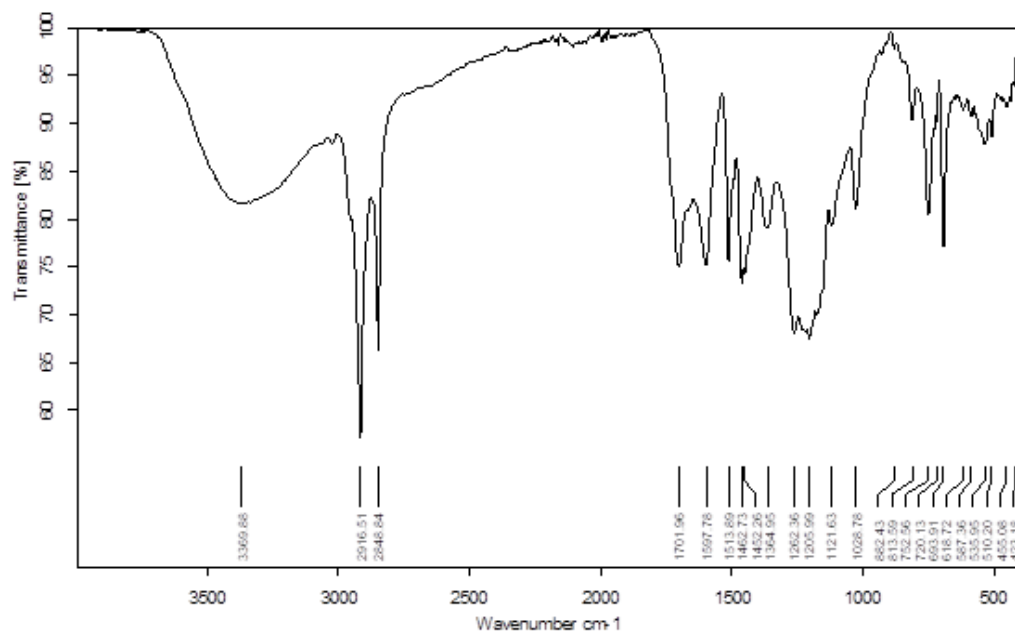


Figure II.7 : bandes caractéristiques du Tar

Tableau II.4: Bandes caractéristiques du Tar en IR

Fréquence cm^{-1}	Fonction
3250-3650	O-H libre
1028	C-H
2884	C-H aromatique
2916	C-H aliphatique
813	para substitutes
752	ortho substitutes
1701	C=O
1597	C-C cycle benzénique

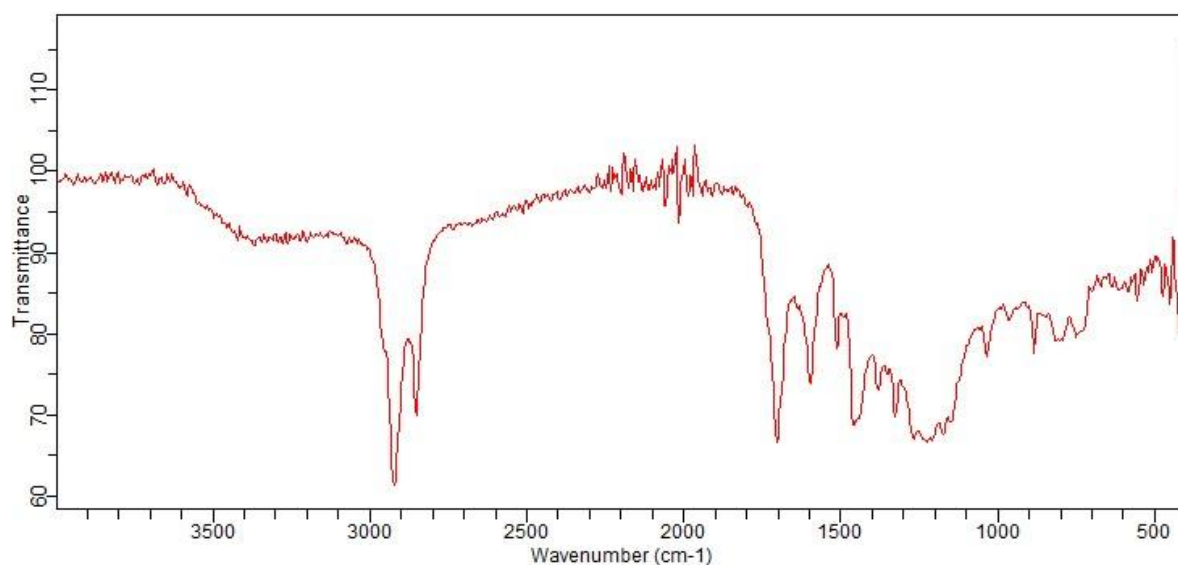


Figure II.8: Bandes caractéristiques de Tar *BM* en IR

Tableau II.5: Bandes caractéristiques de Tar *BM* en IR

Fréquence cm^{-1}	Fonction
Disparition	O-H lié
1100-1300	C-H
2850	C-H aromatique

2950	C-H aliphatique
------	-----------------

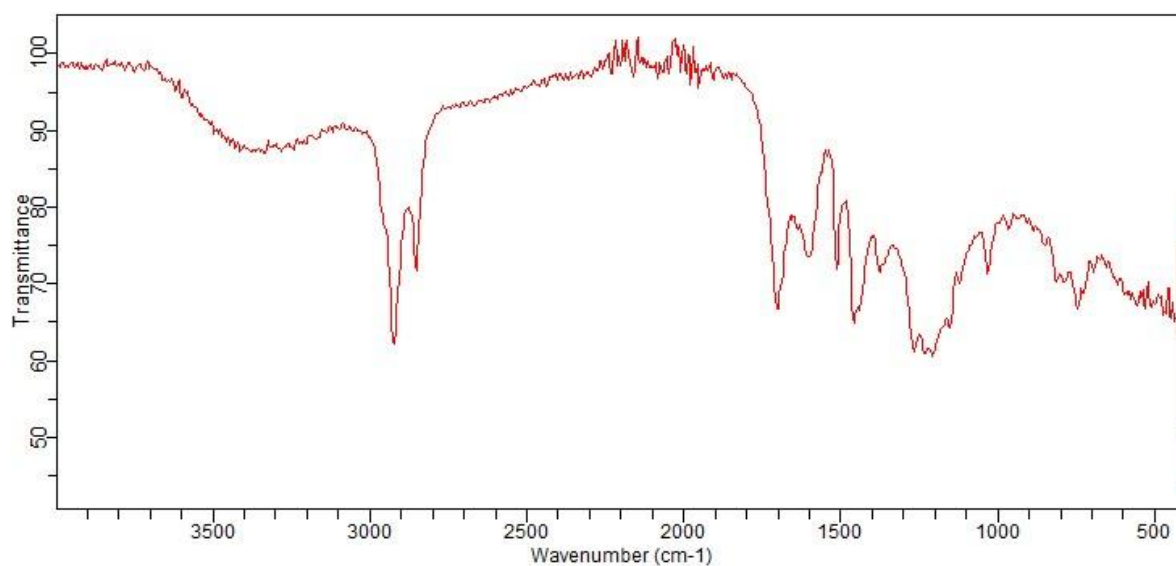


Figure II.9: Bandes caractéristiques de Tar IC en IR

Tableau II.5: Bandes caractéristiques de Tar IC en IR

Fréquence cm^{-1}	Fonction
Disparition	O-H libre
1100-1300	C-H
2800-2900	C-H aromatique et C-H aliphatique

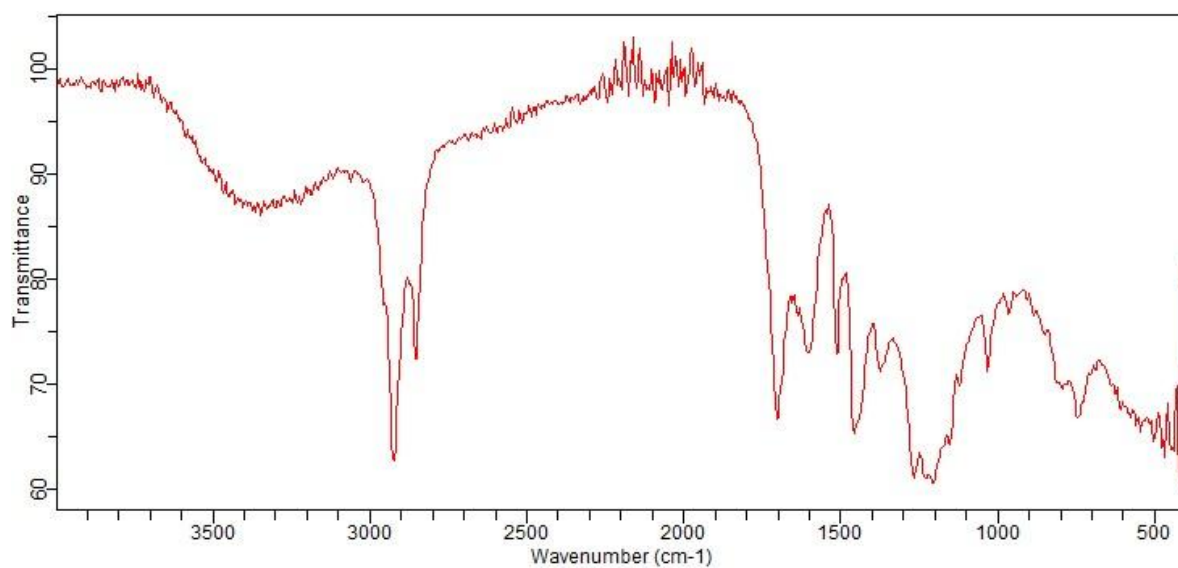


Figure II.10: Bandes caractéristiques de Tar *Ni* en IR

Tableau II.7 : Bandes caractéristiques de Tar –*Ni* en IR

Fréquence cm^{-1}	Fonction
3100-3600	O-H lié
1010-1300	C-H
2850	C-H aromatique
2950	C-H aliphatique

On remarque une diminution de la bande caractéristique vers les basses fréquences et apparition des nouvelles bandes dans les domaines 780, 700 et 490 pour les liaisons avec (-BM, -IC et O-Ni) successivement

2. Etude cinétique de l'adsorption du BM

Effet du temps de contact et le nombre d'agitation:

Une étude a été réalisée afin d'évaluer l'influence du temps d'agitation sur la quantité de BM adsorbée par le Tar, dans le but d'atteindre l'équilibre d'adsorption.

Résultats obtenus sont représentés dans le tableau II.4suivant et la figure :

Tableau II.8: Résultats cinétique de la rétention du BM à différents temps à pH=6.75

Ci (mol/L)	10^{-4}							
m (g)	0.01							
Vitesse d'agitation	Moyenne							
Temps (min)	5	10	15	30	45	60	120	240
R (%)	21.75	25.27	66.43	67.14	68.57	65.71	62.85	63.57

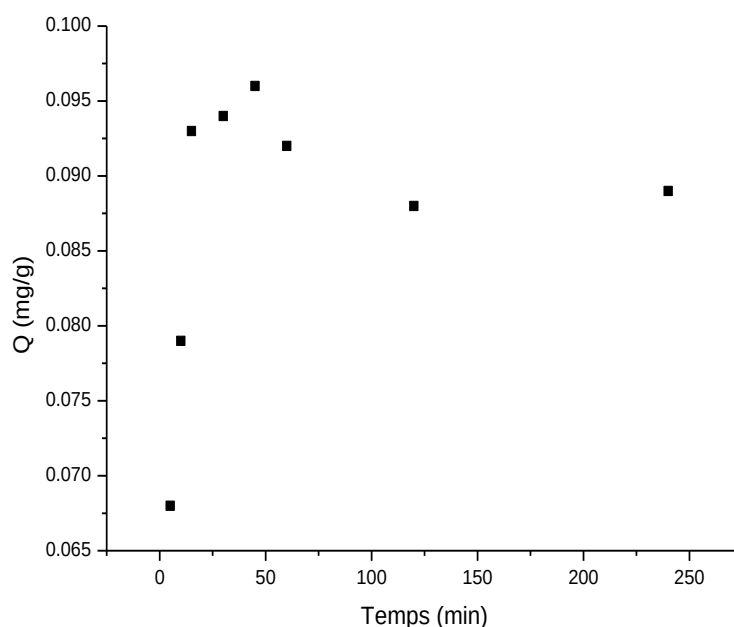


Figure II.11: Effet de temps d'agitation du BM.

Les courbes montrent que l'adsorption atteint son maximum après 45 minutes, avec un rendement de 68.57% et une capacité d'adsorption de 0.096 mg/g.

Effet de la masse d'adsorbant

Tableau II.9 : Effet de la masse de Tar sur l'adsorption du BM :

Ci (mol/L)	10^{-4}					
Temps (min)	45					
Vitesse d'agitation	Moyenne					
Masse (g)	0.0025	0.005	0.01	0.015	0.025	0.03
R (%)	50.71	32.86	50	48.57	61.43	59.29

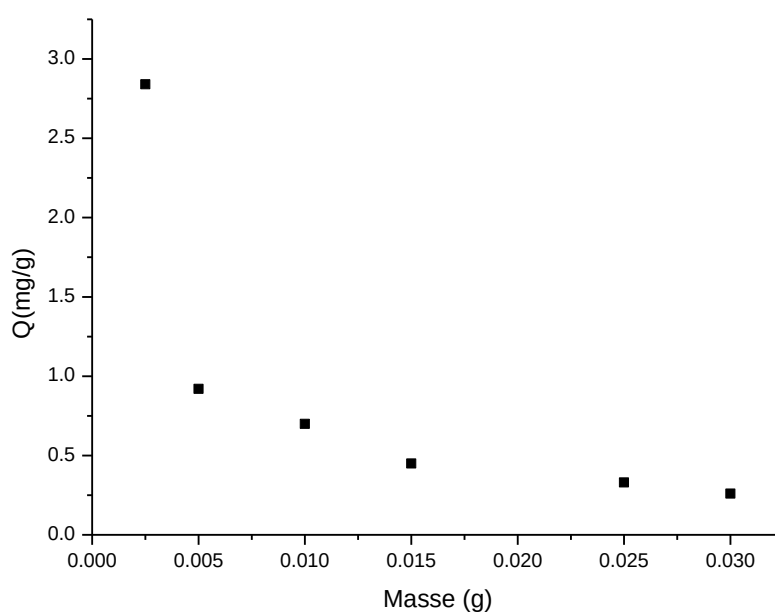


Figure II. 12: Effet de la masse de Tar sur l'adsorption n du BM

D'après le graphe représentant Q en fonction de la masse des adsorbants, on observe une augmentation significative de la quantité de BM adsorbée, atteignant un maximum de 0.33 mg/g, suivie d'une diminution. Cela suggère que l'utilisation d'une masse élevée de TAR pour l'adsorption du BM est défavorable."

Effet du pH de la solution

Tableau II.10: Résultats cinétique de rétention du BM à différents PH

Ci (mol/L)	10^{-4}					
Temps (min)	45					
m (g)	0.025					
Vitesse d'agitation	Moyenne					
pH	2	4	5	6	8	10
R (%)	64.29	24.29	41.43	93.57	-12.86	67.85

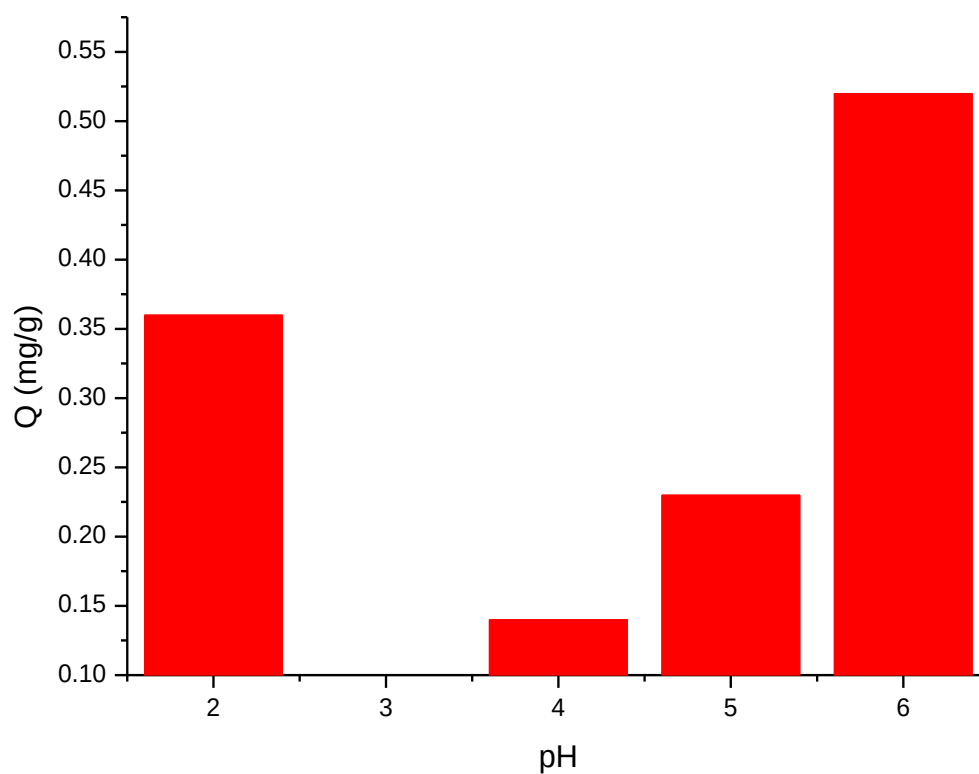


Figure II.13: Effet de pH de la solution sur la quantité de BM adsorbé par le Tar.

L'allure de la courbe ci-dessus confirme que la quantité adsorbée maximale est 0.52 mg/g à un pH de 6, donc notre expérience est favorable dans un milieu acide.

Effet de la température

Tableau II.11: Résultats cinétique de rétention du BM à différentes températures

Ci (mol/L)	10^{-4}						
Temps (min)	45						
m (g)	0.025						
Vitesse d'agitation	Moyenne						
Température (°C)	10	15	20	25	35	45	50
R (%)	50.71	44.29	45.71	42.86	55	41.43	46.43

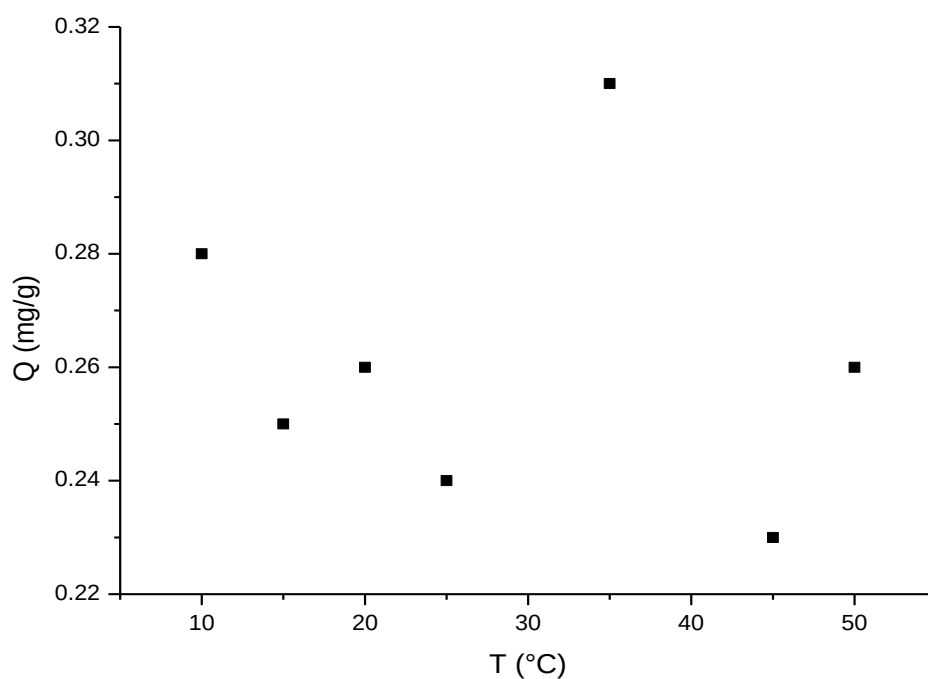


Figure II.14 : Effet de la Températures de la solution sur la quantité adsorbée de BM

3. Etude cinétique de l'adsorption d'IC

Effet du temps de contact et le nombre d'agitation

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été réalisée afin de déterminer les quantités de l'IC adsorbé par le Tar pour atteindre d'équilibre d'adsorption.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivants et la figure :

Tableau II.12 : Résultats cinétique de la rétention de l'IC à différents temps

Ci (mol/L)	10^{-4}							
m (g)	0.01							
Vitesse d'agitation	Moyenne							
Temps (min)	5	10	15	20	50	85	120	150
R (%)	90.96	84.51	85.80	85.16	87.09	83.22	83.87	86.45

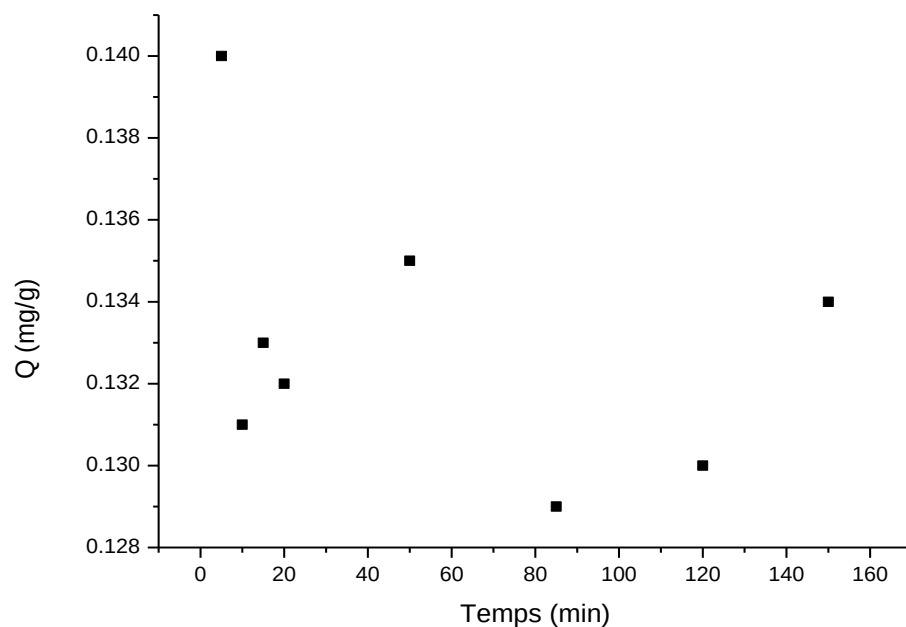


Figure II .15: Effet de temps d'agitation de l'IC par le Tar.

"D'après le tableau et la courbe du graphique, le temps optimal d'agitation pour atteindre un rendement maximal de 90.96 % est de 5 minutes."

Effet de la masse d'adsorbant

Tableau II.13: Effet de la masse de TAR sur l'adsorption de l'IC

Ci (mol/L)	10^{-4}					
Temps (min)	5					
Vitesse d'agitation	Moyenne					
Masse (g)	0.0025	0.005	0.01	0.015	0.025	0.03
R (%)	61.94	63.23	65.81	62.58	67.10	20

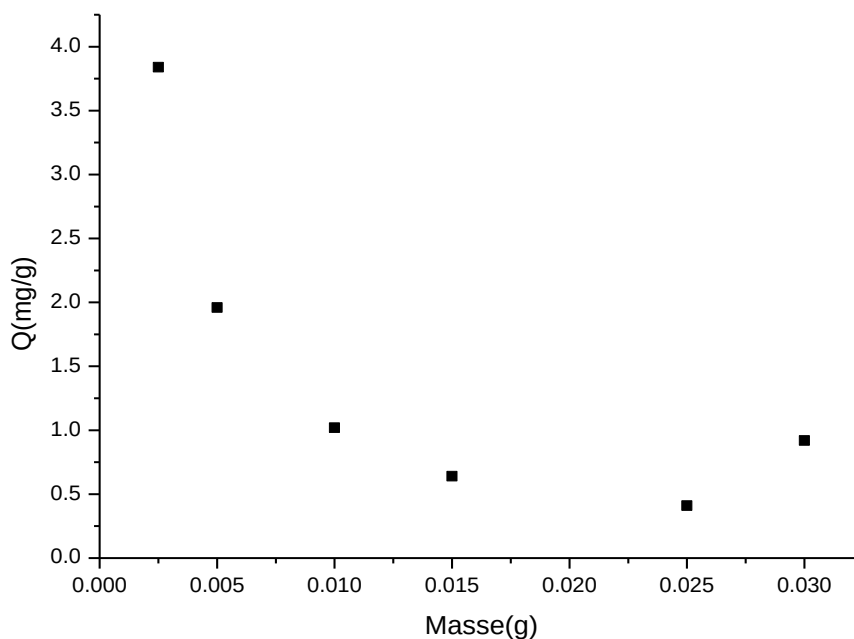


Figure II.16 : Effet de la masse de Tar sur l'adsorption de l'IC

D'après la figure ci-dessus, la courbe de la cinétique de rétention du IC sur le TAR à montrer que la quantité retenue par notre matériau atteint 67.10% pour une masse de 0,025 g, et diminuer par l'augmentation de la masse. Donc le choix de Tar de masse élevée pour l'IC est défavorable.

Effet du pH de la solution

Tableau II.14: Résultats cinétique de rétention de l'IC à différents PH

Ci (mol/L)	10^{-4}							
Temps (min)	5							
m (g)	0.025							
Vitesse d'agitation	Moyenne							
pH	1.5	2	2.5	3	4	5	8	10
R (%)	69.03	75.48	65.16	63.87	58.71	51.61	61.19	67.1

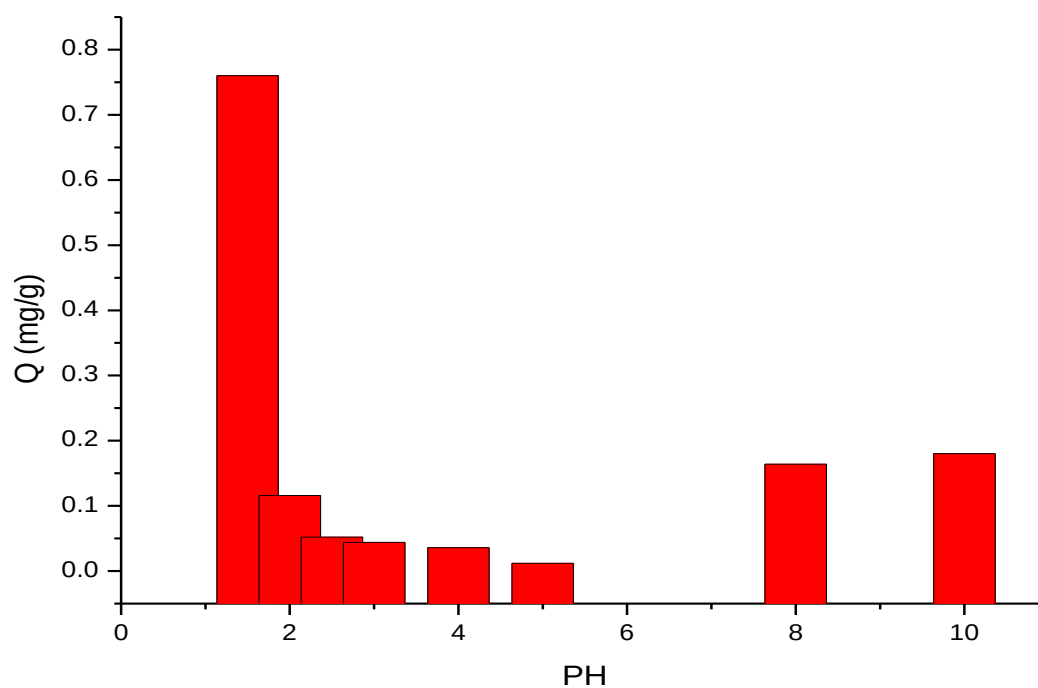


Figure II.17: Effet de pH de la solution sur la quantité d'IC adsorbé par le Tar.

On remarque que la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre le maximum d'un rendement élevé de 43.28% à un pH=2, donc notre expérience est favorable dans un milieu moyennement acide.

Effet de la température

Tableau II.15: Résultats cinétique de rétention d'ICA différentes températures

Ci (mol/L)	10^{-4}					
Temps (min)	5					
m (g)	0.025					
Vitesse d'agitation	Moyenne					
Température (°C)	10	15	20	35	45	50
R (%)	34.19	36.77	43.22	32.90	16.77	30.32

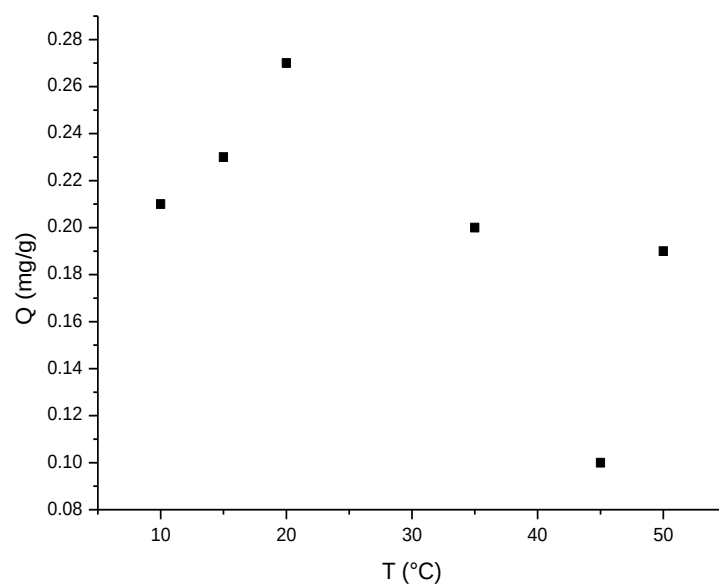


Figure II.18: Effet de la Températures de la solution sur la quantité adsorbée d'IC

Etude cinétique de l'adsorption du Nickel

Effet du temps de contact et le nombre d'agitation

On a effectué une étude sur l'impact du temps d'agitation pour évaluer les quantités de Nickel adsorbées par le Tar afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption.

Tableau II.16: Résultats cinétique de la rétention de Nickel à différents temps

Ci (mol/L)	10^{-4}				
m (g)	0.01				
Vitesse d'agitation	Moyenne				
Temps (min)	5	15	30	60	120
R (%)	91.28	42.34	84.25	84.68	85.53

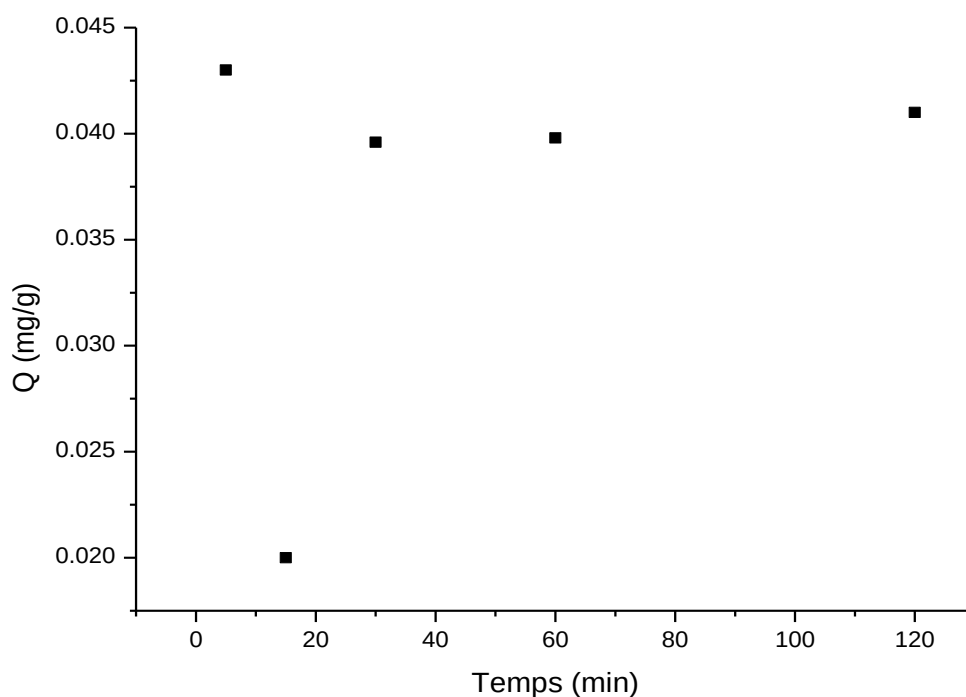


Figure II.19: Effet de temps d'agitation du Nickel

Les courbes indiquent que le taux d'adsorption maximal est atteint à 5 minutes, avec un rendement de 91.28% et une capacité d'adsorption de 0.043mg/g.

Effet de la masse d'adsorbant

Tableau II.17: Effet de la masse de Tar sur l'adsorption de Nickel

Ci (mol/L)	10^{-4}				
Temps (min)	5				
Vitesse d'agitation	Moyenne				
Masse (g)	0.0025	0.005	0.01	0.015	0.025
R (%)	98.94	86.56	88.72	78.09	41.70

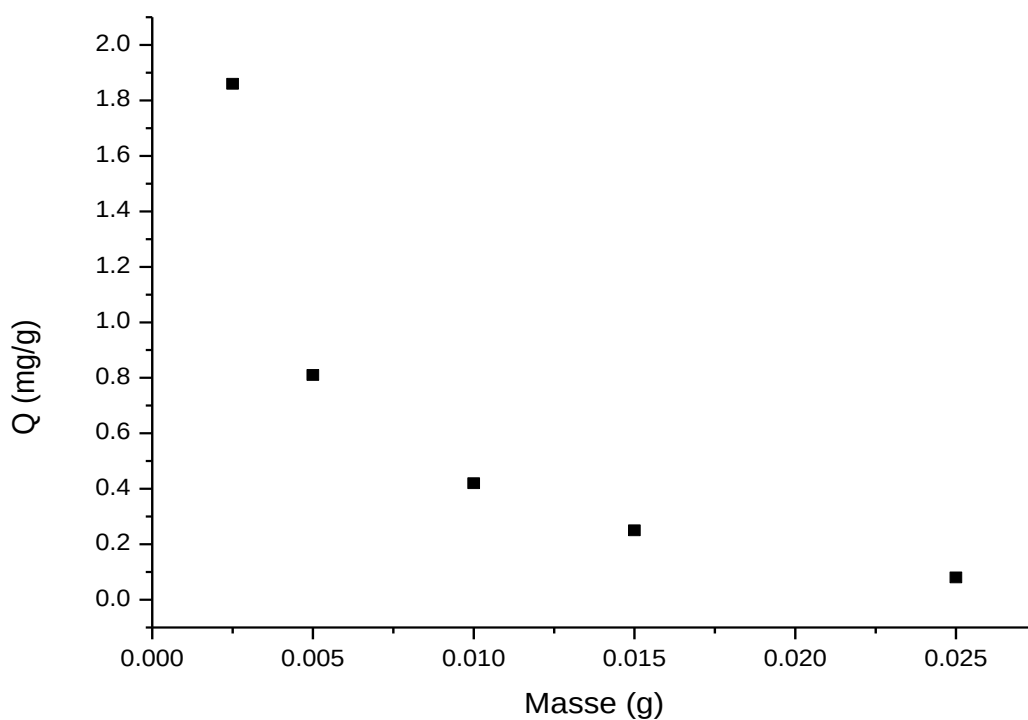


Figure II.20: Effet de la masse de Tar sur l'adsorption de Nickel

D'après la figure ci-dessus, la courbe de la cinétique de rétention du Ni sur le tar à montrer que la quantité retenue par notre matériau atteint 98.94% pour une masse de 0,0025 g, et diminuer par la diminution de la masse. Donc le choix de tar de masse élevée pour le Ni est favorable.

Effet du pH de la solution

Tableau II.18: Résultats cinétique de rétention de Nickel à différents PH

Ci (mol/L)	10^{-4}				
Temps (min)	5				
m (g)	0.005				
Vitesse d'agitation	Moyenne				
PH	2	3	5	9	10
R (%)	64.26	80	90.63	55.10	55.74

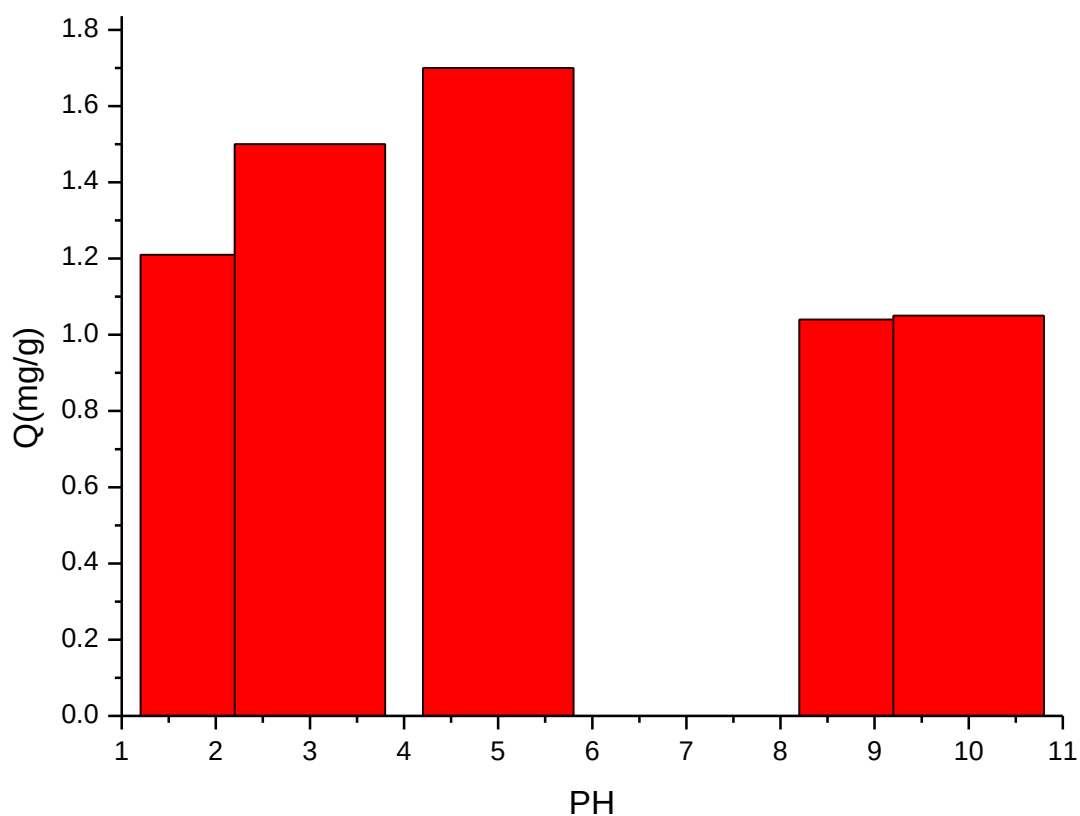


Figure II.21: Effet de pH de la solution sur la quantité Nickel adsorbé par le Tar.

L'allure de la courbe ci-dessus confirme que la quantité adsorbée maximal c'est 1.70mg/g à un pH de 5, donc notre expérience est favorable dans un milieu acide.

Effet de la température

Tableau II.19: Résultats cinétique de rétention du Ni à différentes températures

Ci (mol/L)	10^{-4}				
Temps (min)	5				
m (g)	0.005				
Vitesse d'agitation	Moyenne				
Température (°C)	15	20	35	45	50
R (%)	91.45	86.17	87.57	75.74	90

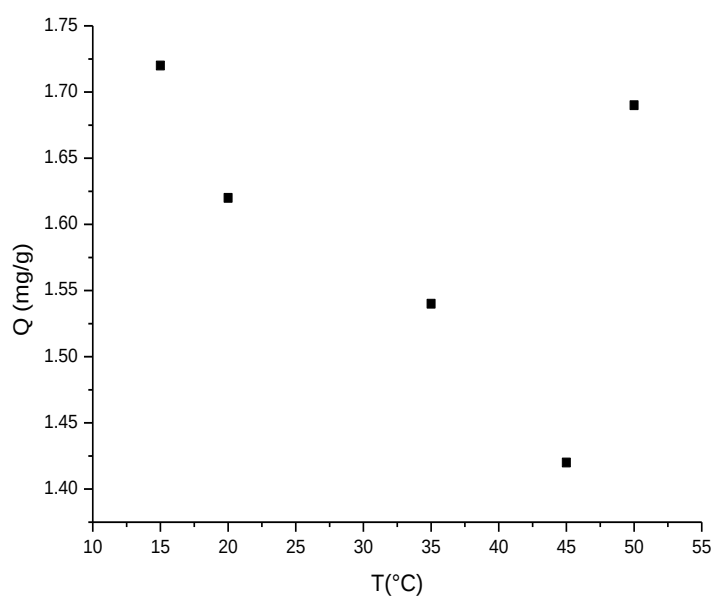


Figure II .22 : Effet de la Températures de la solution sur la quantité adsorbée de Nickel

4. Modélisation d'isotherme d'adsorption

Cette section traite de la modélisation des isothermes d'adsorption, en s'appuyant sur les modèles les plus couramment utilisés : ceux de Langmuir et de Freundlich. L'objectif de cette modélisation est de représenter de manière précise les données expérimentales relatives à l'adsorption du métal NI et du colorant BM et IC par le (Tar).

Deux modèles largement utilisés dans la littérature scientifique, à savoir les isothermes de Langmuir et de Freundlich, sont appliqués pour décrire les équilibres d'adsorption observés. Leurs expressions mathématiques sont présentées ci-dessous :

Equation de Langmuir

$$Q_e = \frac{aC_e Q_m}{1 + aC_e}$$

Equation de Freundlich

$$Q_e = k C_e^n$$

Pour utiliser ces deux dernières équations, on recourt à leur forme linéarisée respective :

$$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Ou} \quad \frac{C_e}{Q_e} = f(C_e) \quad \text{et} \quad \ln Q_e = f(\ln C_e)$$

Dont les constantes K sont déterminées à partir de leur pente et leurs ordonnées à l'origine.

Modèle de Langmuir

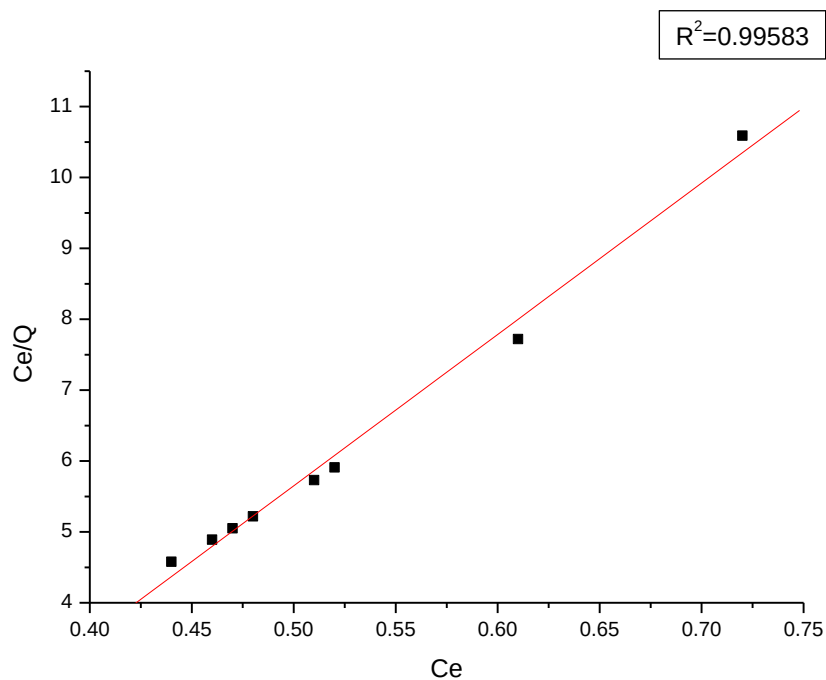


Figure II.23: Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de BM

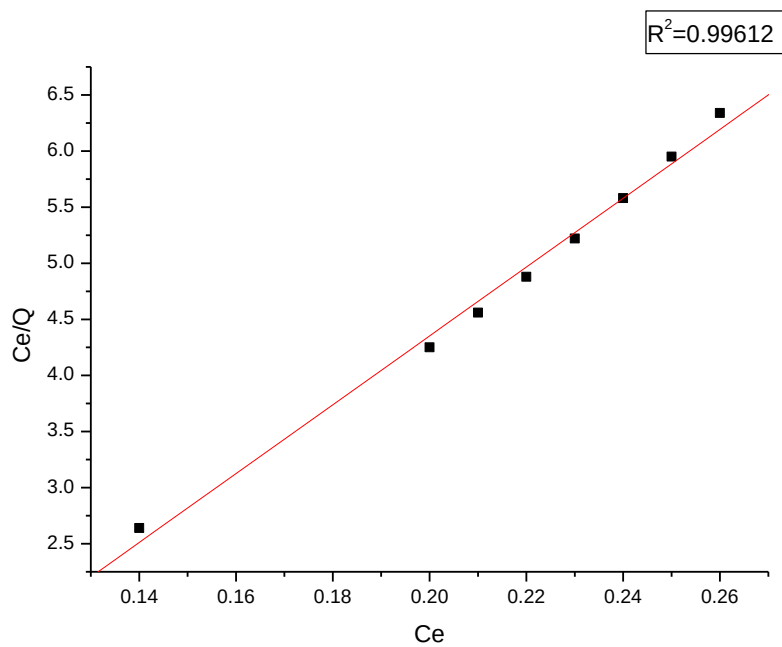


Figure II.24: Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de IC

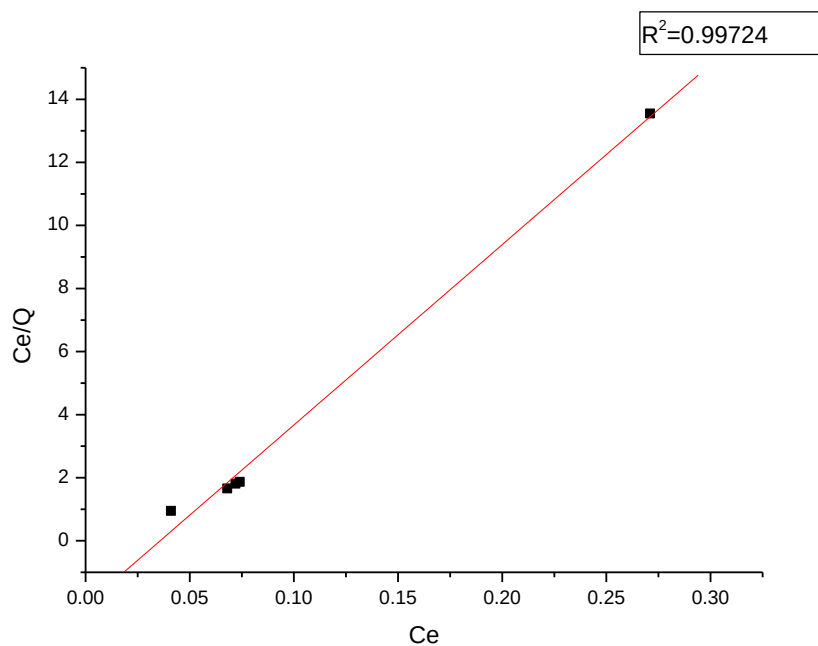


Figure II.25: Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de Ni

II.7.5.2.b. Modèle de Freundlich

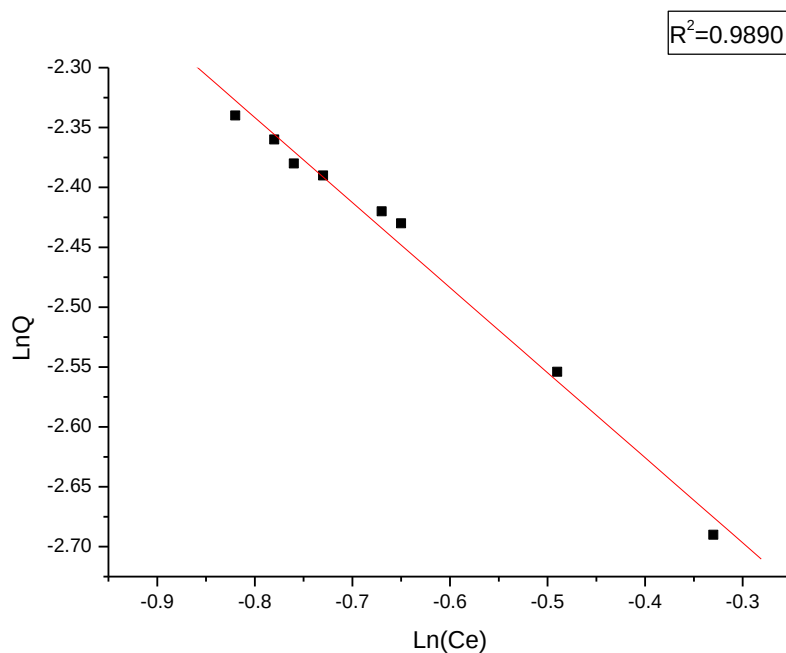


Figure II .26 : Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de BM

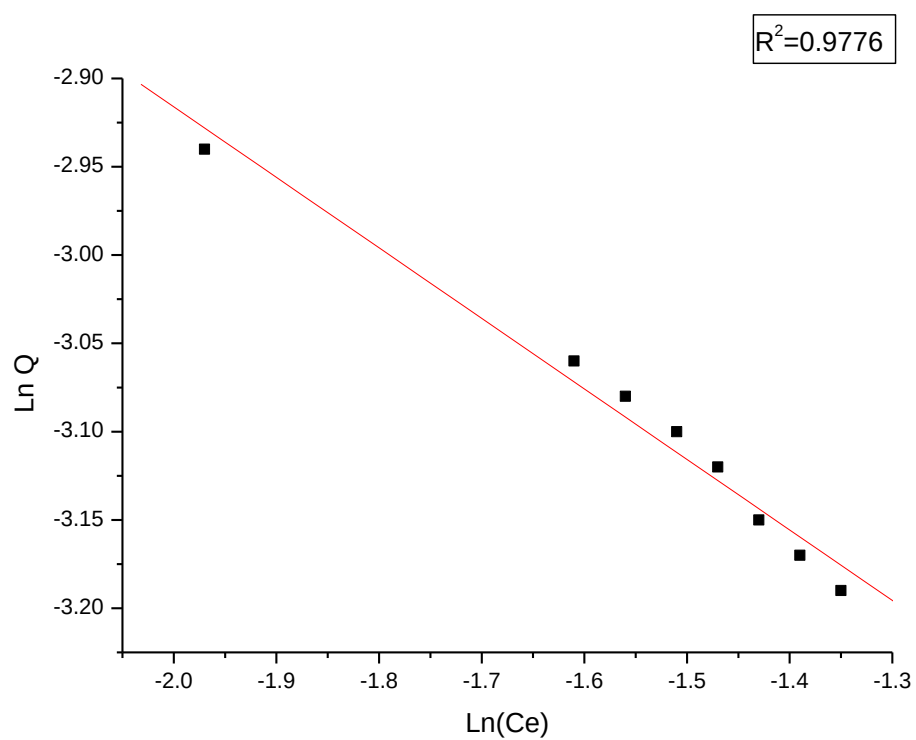


Figure II.27: Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de IC

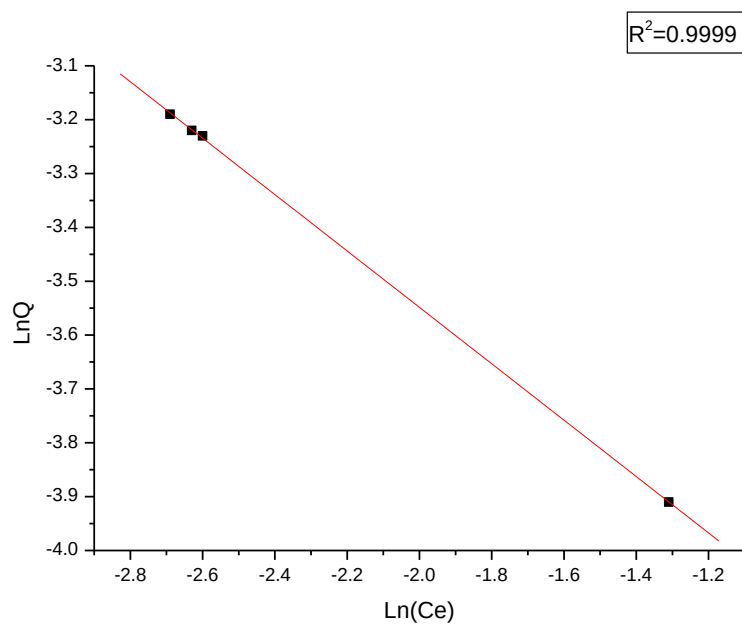


Figure II.28 : Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de Ni

Tableau II.20: Constantes de Freundlich et Langmuir

/	Langmuir		
	qm (mg/g)	K ₁ (L/g)	R ²
BM	46	0.14	0.9812
IC	32	0.035	0.9182
Ni	17	0.068	0.8731

5. Etude cinétique de l'adsorption

Afin de déterminer le modèle cinétique régissant la rétention de Ni et du colorant BM et IC par le Tar, à une concentration respective de 10^{-4} mol/L, deux modèles cinétiques parmi les plus couramment utilisés ont été évalués à partir des données expérimentales obtenues : le modèle du pseudo-premier ordre et celui du pseudo-deuxième ordre.

Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

En traçant le graphique de l'équation de ($\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$), on visualise le modèle cinétique de pseudo premier.

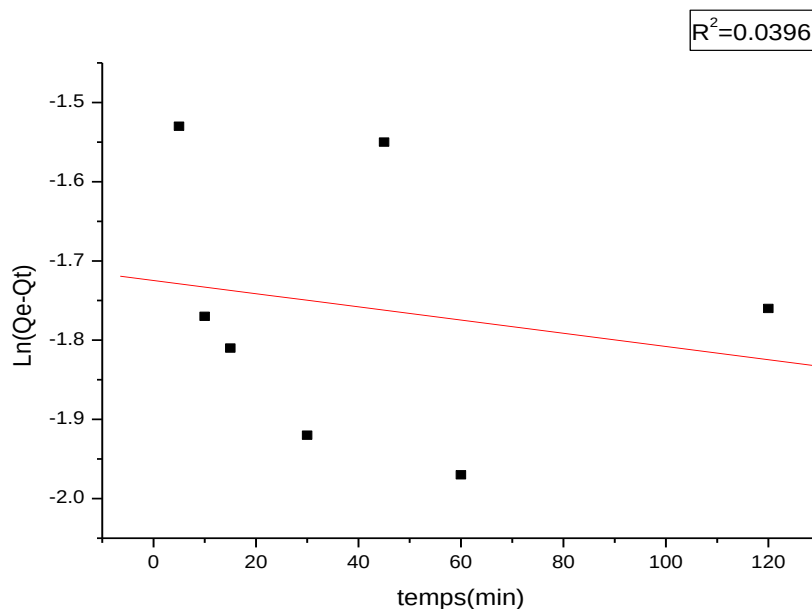


Figure II.29 : Cinétique du Premier pseudo ordre du BM.

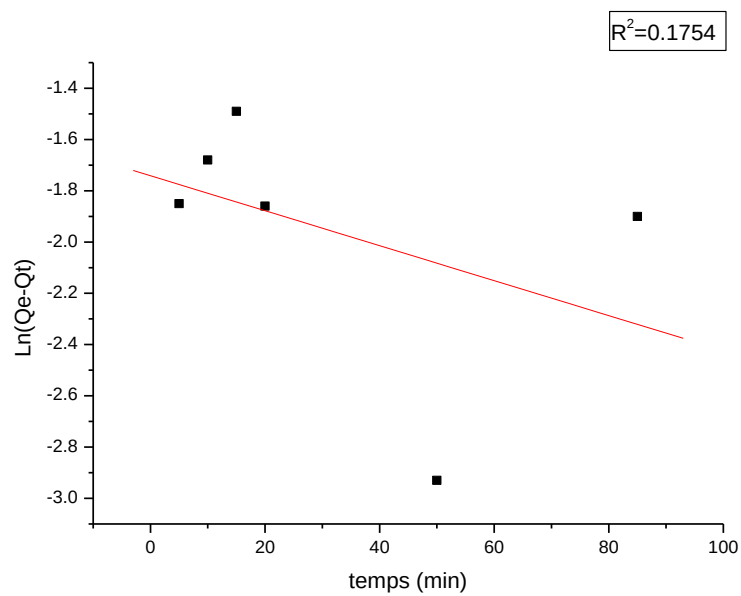


Figure II.30 : Cinétique du Premier pseudo ordre du IC.

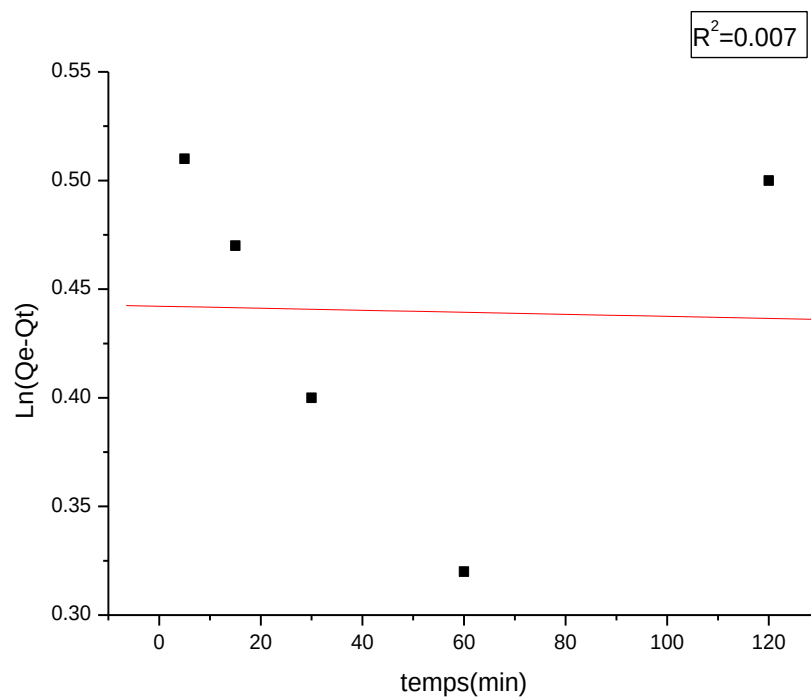


Figure II.31: Cinétique du Premier pseudo ordre du Ni.

Modèle cinétique de Second pseudo ordre

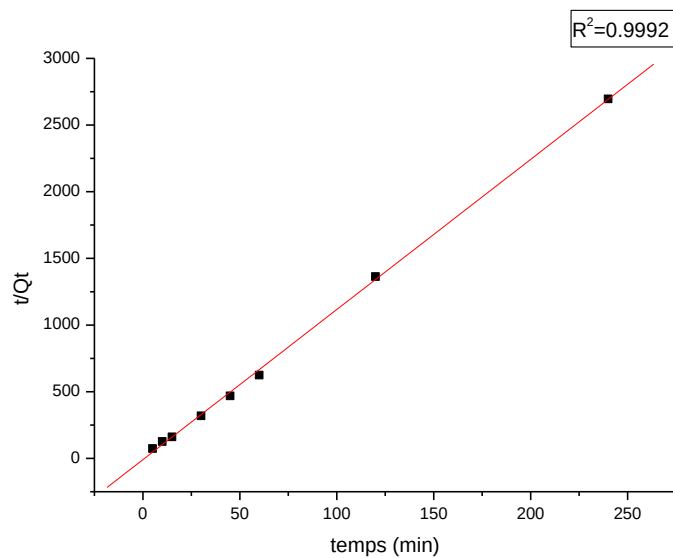
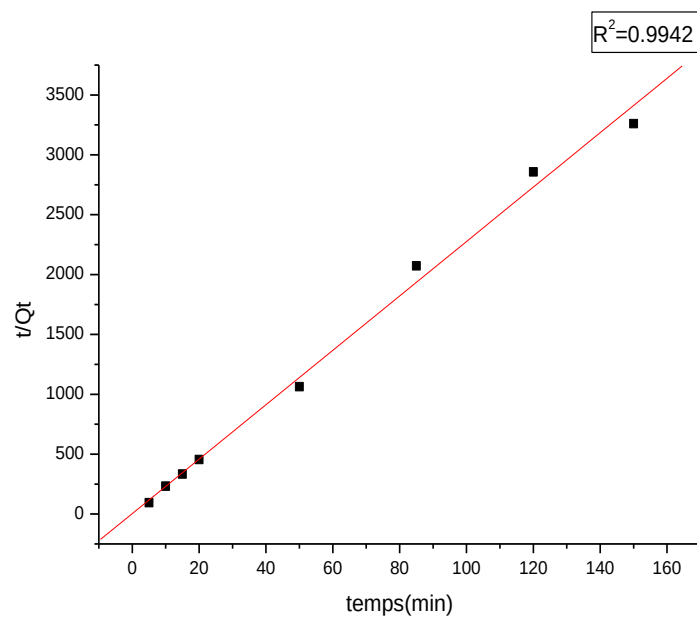


Figure II.32: Cinétique du second pseudo ordre du BM



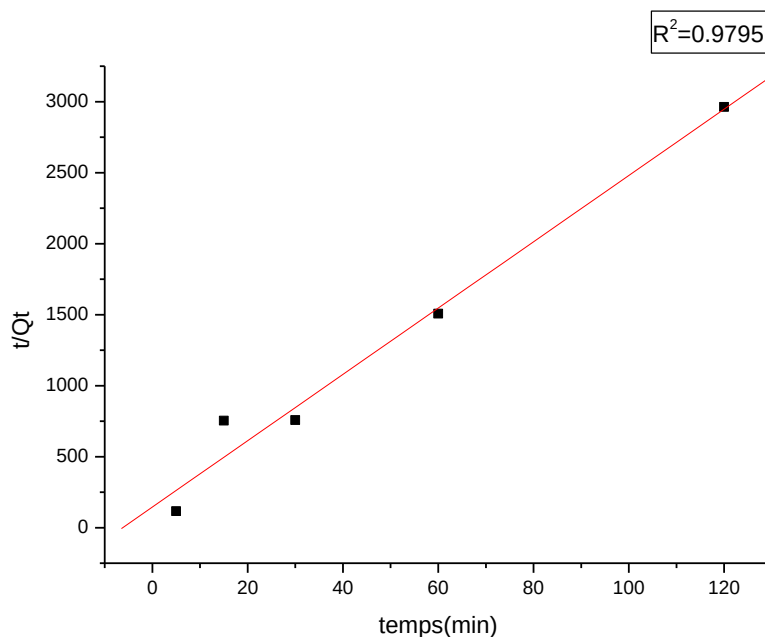


Figure II.34: Cinétique du second pseudo ordre de Ni

D'après les résultats obtenue ; il s'avéré que le model de pseudo second ordre est plus adéquat ($R^2=0.9992, 0.9942, 0.9795$) pour d'écrire les cinétique de tar avec ces derniers.

Etude thermodynamique

La température est un facteur fréquemment étudié dans la littérature en raison de son influence sur le processus d'adsorption. Ainsi, les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln k_c \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ \ln K_C &= \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \\ k_c &= \frac{C_0 - C_e}{C_0}\end{aligned}$$

Le tracé des droites $\ln(k_c) = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH° (Pente de la droite), et de ΔS° (ordonnée à l'origine)

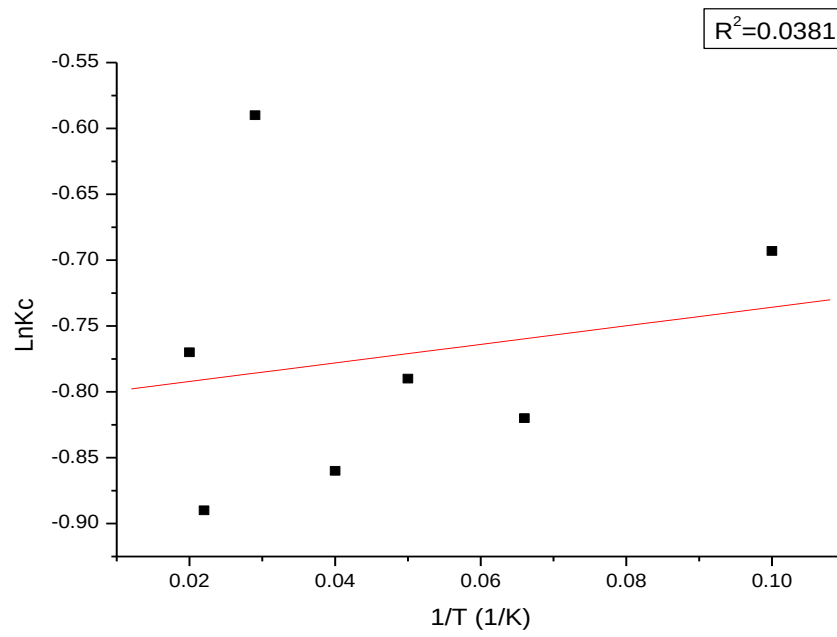


Figure II.35 : $\text{Ln } k_c$ en fonction de l'inverse de la température du BM dans Tar.

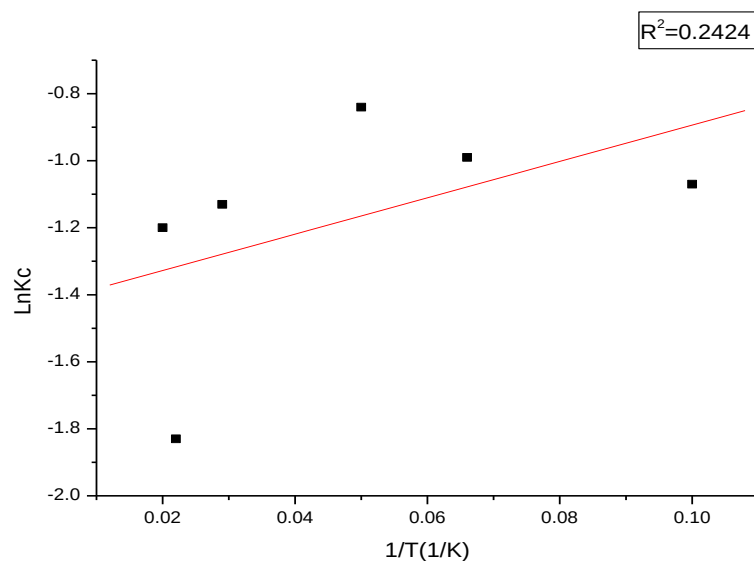


Figure II.36 : $\text{Ln } k_c$ en fonction de l'inverse de la température de l'IC dans Tar.

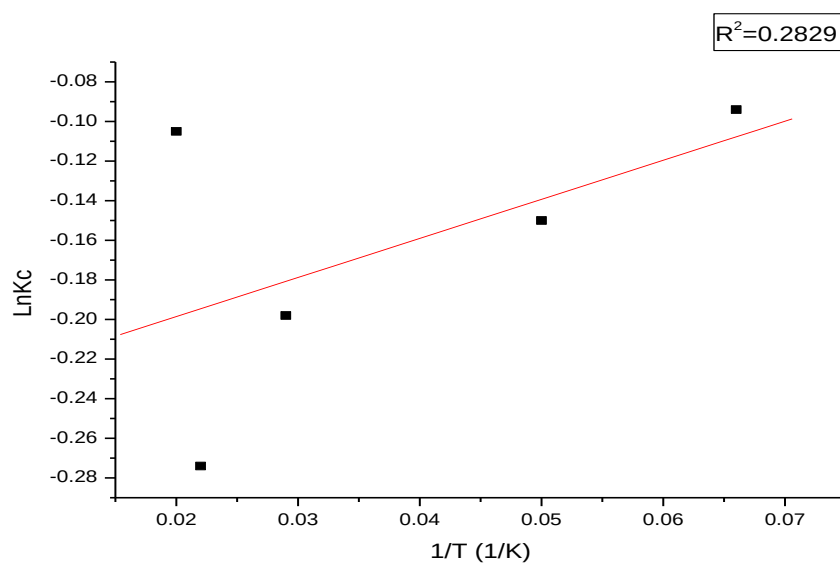


Figure I.37 : $\text{Ln } k_c$ en fonction de l'inverse de la température de Ni dans Tar.

Tableau II.21: Paramètres thermodynamiques.

/	$\Delta H^\circ (\text{KJ/mol})$	$\Delta S^\circ (\text{KJ/mol})$	$\Delta G^\circ (\text{KJ/mol})$
T(K)	/	/	/
BM	-2063.4	5.85	-3865.2
IC	-3496.97	45.09	-16708.34
NI	-569.57	16.41	-5295.65

Conclusion général

Cette étude a mis en lumière le fort potentiel du Tar en tant que matériau naturel pour l'élimination des micropolluants présents dans l'eau ; grâce à ses propriétés physiques et chimiques spécifiques, le Tar constitue une solution à la fois efficace et économique pour le traitement de l'eau. Les résultats expérimentaux ont révélé sa capacité à adsorber efficacement les colorants (le bleu de méthylène et l'indigo carmine) ainsi que les métaux lourds (le nickel), avec des performances variables selon plusieurs paramètres tels que :

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des trois polluants, à savoir le bleu de méthylène et indigo carmine ainsi que le nickel est de 45, 15 et 5 minutes, avec des taux de rétention respectifs de 68.57 % , 79.10 % et de 91.27% pour le BM, IC et le Ni.

Pour l'effet de la masse sur la rétention par le Tar on déduit que pour pouvoir réaliser ces expériences nous pouvons travailler à une masse de 0.025g pour le BM et l'IC (> 61%) et 0.0025 pour le Ni (98.94%).

Le rendement est presque constant ($\approx 40\%$) par augmentation de température pour le BM et l'IC par contre pour le Ni est situé dans l'intervalle [75-91%].

L'étude de l'effet du pH sur la rétention de BM et IC et Ni par le Tar a montré une nette amélioration de la capacité d'adsorption en milieu acide.

L'adsorption des trois polluants par le Tar est en parfaite corrélation avec le modèle de Langmuir.

L'application du modèle cinétique montre que le processus d'adsorption de BM, IC et de Ni, suit bien la cinétique de second pseudo ordre.

On observe que les valeurs de l'enthalpie ΔH des micropolluants est négatives ce qui confirme que les processus d'adsorption par le tar est exothermique.

Les résultats obtenus confirment que le Tar, en tant que matériau abondant et facilement accessible, offre plusieurs avantages pour les processus de filtration et d'adsorption. Ces avantages incluent son faible coût, sa durabilité et sa capacité à être régénéré pour une utilisation répétée. De plus, l'intégration du tar dans les systèmes de traitement de l'eau existants peut améliorer la qualité de l'eau traitée, tout en minimisant les impacts environnementaux associés à l'utilisation de matériaux synthétiques ou coûteux.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] YASSINE BENTAHAR, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Université Côte d'Azur (ComUE). Thèse de doctorat, 2016.
- [2] Bleiefert ,C. Perraud, R, Chimie de l'environnement air, eau, sol, déchets. Edition : de Beock., 2004.
- [3] François, R., . Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ediscienceinternational, Paris., 2000.
- [4] S. KULSHRESHTHA, A global outlook for water resources to the year 2025, Water Resour. Manag., (1998), p. 167–184..
- [5] Bhatnagar, A. & Sillanpaa, M. , Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. Chem. Eng. J. 157 277–296., 2010.
- [6] KHAMMI S-REZANE K, , Elimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur un déchet naturel (Tiges des dattes), Université OUM EL BOUAGHI, thèse de master,, 2015/2016.
- [7] LAURENT. A.D, V. WHATHELET, M. BOUHY, D. JACQUEMIN, E. PERPETE. , «Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques». Techniques de l'Ingénieur, AF 6810, 3-4, 2010.
- [8] MAHDJOUB. B. , Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2010.
- [9] OLIVIER ATTEIA. , «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier., 2005.
- [10] Guergour, S. , Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Mémoire de magistère en Génie Electrochimique. Université ferhat Abbas-Setif-1., 2014.
- [11] Bensaha, S., Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane. Thèse de doctorat en science. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen., 2018.
- [12] Hartemann P, Montiel A , Pollution des eaux. Encyclopédie Médico-Chirurgicale 1: 1–11. doi: 10.1016/S1155-1925(03)00062-4., 2003.
- [13] www.lenntech.fr/faq-pollution-eau.htm (FAQ-pollution de l'eau-Lenntech).
- [14] OUBAGHA N. , Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les

Références bibliographiques

- adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, Mémoire magister., 2011.
- [15] Amresh Gupta, A.V., Singh Rawat A. K. , Antioxidant and hepatoprotective potential of phenol-rich fraction of *Juniperus communis* Linn. leaves. *Pharmacogn Mag.* 13(49): 108- 113., 2017.
- [16] Emami, SA, Abedindo, BF., Hassanzadeh-Khayyat, M, Antioxidant activity of the essential oils of different parts of *Juniperus excelsa* M. Bieb. subsp. *excelsa* and *J. excelsa* M. Bieb. subsp. *polycarpus* (K. Koch) Takhtajan (Cupressaceae). *Iran J Pharm Res.* 10 (4): 799- 810., 2011.
- [17] Orhan, N., Orhan, I.E., Ergun, F. , Insights into cholinesterase inhibitory and antioxidant activities of five *Juniperus* species. *Food Chem Toxicol.* 49: 2305-2312., 2011.
- [18] M. Bouyahyaoui Ahmed, , Contribution à la valorisation des substances naturelles : Etude des huiles essentielles des cupressacées de la région de l'Atlas algérien, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [19] Abdelli, W. , Caractérisation chimique et étude de quelques activités biologiques des huiles essentielles de *Juniperus phoenicea* et de *Thymus vulgaris*. Thèse doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, 2017.
- [20] Quezel ,P.& Santa,S., Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales.Tome 1 .Ed.CNRS,Paris, 1962.
- [21] Quezel, P ., & Gast, M., Génévrier ., Encyclopédie berbère.. Gauda – Girrei, (20) 3016-3023., 1998.
- [22] Menaceur Fouad, , Contribution à l'étude phytochimique et biologique de l'érigeron, du fenouil commun, de la lavande et du génévrier, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Agronomique El-Harrach - Alger., 2015.
- [23] Molino, P. , A guide to medicinal plants in North Africa, Ed IUCN, Espagne., 141., 2005.
- [24] Ramdani, M., Lograda, T., Silini, H., Zeraib, A., Chalard, P., Figueredo, H.G., Bouchaalal, M ., & Zerrar, S. , Antibacterial Activity of Essential oils of *Juniperus phoenicea* from Eastern Algeria. *Applied Pharmaceutical Science*, 3 (11) ,022-028., 2013.
- [25] Pardos JA., Pardos M , Enzyklopadie der Holzgewachse : Handbuch and Atlas der Dendrologie. Ed. Wiley-Vch Verlag, weinheim, Vol.3., 2000.
- [26] Ennajar M, Journal of the Science of Food and Agriculture. in Europe :distribution, habitat, usage and threats. European Atlas of Forest Tree Species, Publ. Off. EU.90-

Références bibliographiques

- 462pp, 2009.
- [27] Farjon A., Filer D., An Atlas of the world's conifers: An Analysis of their Distribution, Biogeography, Diversity and Conservation status. Brill, 2013.
- [28] Farjon A., A handbook of the world's conifers. Brill, Leiden, 2010.
- [29] Cairnes DA., Ekundayo O., Kingston DGI., Journal of Natural Products. in Europe :distribution, habitat, usage and threats. European Atlas of Forest Tree Species, Publ. Off. EU. 43-495pp., 1980.
- [30] Mazari K., Bendimerad N., Bekhechi C., Fernandez X., Journal of Medicinal Plants Research. in Europe :distribution, habitat, usage and threats. European Atlas of Forest Tree Species, Publ. Off. EU.4-959pp., 2010.
- [31] DORVAULT F., L'officine Vigot Ed, 23ème Ed., Evreux, 1994.
- [32] LORETTE G., VAILLANT L, Traitements locaux en dermatologie Coll. Dermatologie pratique, , 174-178, 1995.
- [33] M. J. P. R. A. I. J. D. t. P. Lahlou and T. E. o. N. P. Derivatives, "Methods to study the phytochemistry and bioactivity of essential oils," vol. 18, no. 6, pp. 435-448, 2004.
- [34] J. Richter, I. J. A. Schellenberg, and b. chemistry,, "Comparison of different extraction methods for the determination of essential oils and related compounds from aromatic plants and optimization of solid-phase microextraction/gas chromatography," vol. 3.
- [35] A. Farhat,, "Vapo-diffusion assistée par micro-ondes: conception, optimisation et application," : Avignon., 2010.
- [36] N. Raaman, Phytochemical techniques. New India Publishing., 2006.
- [37] N. J. Walton et al., Chemicals from plants, perspectives on plant secondary products. World Scientific., 1999.
- [38] L. R. H. Ochoa, "Substitution de solvants et matières actives de synthèse par un combiné «solvant/actif» d'origine végétale", 2005..
- [39] M.-E. Lucchesi, "Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles," Université de la Réunion,, 2005.
- [40] M. N. Boukhatem, , Plantes Aromatiques et Médicinales: Le Géranium Odorant: Description Botanique, Composition Chimique et Vertus Thérapeutiques. Éditions universitaires européennes,, 2018..
- [41] Carnesecchi, S. ; LangSey, K. ; Exinger, F. ; Gossé, F. ; Raul, F. , Geraniol, a

Références bibliographiques

- component of plant essential oils, sensitizes human colonie cancer cells to 5-fluorouracil treatment. J. Pharm. Exp. Ther. 301, 625-630., 2002.
- [42] H. Rakotomalala. , « Etude des huiles essentielles de *Cedrelopsis grevei*. Caractérisation–identification des constituants, activités biologiques ». Thèse de Doctorat.université d’Antananarivo., 2004.
- [43] Buckle, Jane, Kim, M. J., Han, S. H., et al. , Clinical aromatherapy. Churchill Livingstone., 2003..
- [44] Wang et a , Characterization of antioxidant and antimicrobial compounds of cinnamon and ginger essential oils. African Journal of Biochemistry Research Vol., 2006..
- [45] Wang et a , Characterization of antioxidant and antimicrobial compounds of cinnamon and ginger essential oils. African Journal of Biochemistry Research Vol., 2006.
- [46] Bardeau, F. et Fesneau, M., La médecine par les fleurs. R. Laffont. et Bruneton, 1976.
- [47] Bruneton, J. , Huiles essentielles. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. Éditions Tec & Doc, 3e édition, Lavoisier, Paris, France, 1999.
- [48] Legrand, G. , Manuel préparatoire en pharmacie. 8^{ème}éd. Masson, 1978.
- [49] P. L., -Fours à cade, fours à poix dans la Provence littorale, Ed Les Alpes de Lumière, 3-26, 1994.
- [50] Robert. A. Charvat and Associates, Inc Cleveland, Ohio, coloring of plastics, 2004.
- [51] C. Guillaume. , Étude chimique et caractérisation de principes colorants historiquement employés dans l’impression des indiennes en provence. Université d’avignon., 2009.
- [52] Perrin R et Scharef J.P. , Chimie industrielle, Tome 2, Edition Masson, Paris., 1995.
- [53] Pagga U., et Brown D. , The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, p: 479-491., 1986.
- [54] Zawlotzki et Guivarch E. , Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétique, Thèse de doctorat, Université de Marne- La Vallée, 2004.
- [55] Capon M., Courilleu V et Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture, et technique, Paris: Cultures et Techniques, Formation, ISBN-10 : 2950244424, 1999.

Références bibliographiques

- [56] Errais, E. , Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques (Doctoral dissertation, Strasbourg)., 2011.
- [57] J.Belegald. , Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques; 5, 2012.
- [58] Kushwaha .A.K, Gupta. N, Chattopadhyaya M.C. , Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. Journal of Saudi Chemical Society, 2011.
- [59] DEPA, (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [60] Bentahar Y. , Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat Université De Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences., 2016.
- [61] Nestmann ER, Douglas GR, Matula TI, Grant CE, Kowbel DJ, Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in salmonella and DNA damage in chinese hamster ovary cells. Cancer research 1979;39:4412-4417., 1979.
- [62] P.O. Bankole, A.A. Adekunle, O.F. Obidi, O.D. Olukanni, S.P. Govindwar. , Degradation of indigo dye by a newly isolated yeast, *Diutina rugose* from dye wastewater polluted soil. Journal of Environmental Chemical Engineering 5, 4639-4648., 2017.
- [63] G. Singh, S. Rani, A. Arora, Sanchita, H. Duggal, D. Mehta. , Organic-inorganic nano hybrid decorated by copper (II) incarceration: A versatile catalytic assembly for the swift reduction of aromatic nitro and dye compounds. Molecular Catalysis)431, 1, 2017.
- [64] Kemoum Maria, Ben khalfallah IMENE, Recherche et isolement de nouvelles souches pour le traitement des eaux usées textiles, Mémoire de MASTER Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, 2019.
- [65] Shore j., colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. volume 1-colorants. bttg-shirley, society of dyers and colourists, manchester, angleterre., 1990.
- [66] N. Rosenberg, X. Rousselin. , Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114., 1988.
- [67] M. Hedyatullah, Les colorants synthétiques. 4ème trimestre, 1ère édition, 1976.

Références bibliographiques

- [68] Burkinshaw S.M et Salihu G., The Role of Auxiliaries in the Immersion Dyeing of Textile Fibres: Part 5 Practical Aspects of the Role of Inorganic Electrolytes in Dyeing Cellulosic Fibres with Direct Dyes. *Dyes Pigment*, 161, p : 581–594., 2019.
- [69] Nour BOUANIMBA, , Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, page 7,9,12, 2014.
- [70] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human « Some industrial chemicals and dyestuffs », Lyon, France, 29., 1982.
- [71] N. M. H. ,. S. Tsuda, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds» *Mutation Research*, 465 11-26., 2000.
- [72] www.Wikipédia.com.
- [73] Reynal B., Multon J.L, Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires, 4ème édition Lavoisier, TEC et DOC, Paris. 736 p., 2009.
- [74] Zhang T Y., Oyama T., Horikoshi S., Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 73:287-303, 2002.
- [75] Chatterjee S C., Dae S., Lee B. , Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant, *J Bioresource Technol.* 100 3862-3868., 2009.
- [76] Bouchemal N., Merzougui Z., Addoun F. , Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de dattes. *Journal de la société Algérienne de chimie*. Vol 21, p 1-14., 2011.
- [77] T. M. Wilson, On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *The Journal of experimental medicine*, 9(6), 645., 1907.
- [78] Wainwright, M. , Le développement des photosensibilisateurs de phénothiazinium. *Photodiagnosis is and Photodynamic Therapy* , 263—272, 2005.
- [79] Oz, M., Lorke, D.E., Petroianu, G.A. , Methylene blue and Alzheimer's disease. *Biochemical Pharmacology* 927–932., 2009.
- [80] J.J. Le frère. , « Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire » .JhonLibbeyEurotext, 2000.

Références bibliographiques

- [81] P. Barriot, V. Danel., « Intoxications aiguës en réanimation ». Groupe liaisons S.A.2ème édition,, 1999.
- [82] M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad., « Adsorption of methyleneblue on low-cost adsorbents: A review ». Journal of Hazardous Materials 177, P 70–80, 2010.
- [83] L. W. Low, T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari. , « Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated dlignocellulose materials ». Separation Science and Technology 48, 2013.
- [84] Md.T. uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md.Rukanuzzaman. , « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste ». Journal of Hazardous Materials , P 53–60, 2009.
- [85] M.S.U. Rahman, J.I. Han. , « Biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass ». Int. J. Environ, 2012.
- [86] Arris S. , « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréales » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie., 2008.
- [87] Bensaha S. , « La décontamination des eaux usées sur un support naturel» Mémoire de magister de l'université de Tlemcen-Algérie, 2010.
- [88] B.V. Rotterdamseweg, Water Treatment & Purification, The Netherlands., 1999.
- [89] Diard P. , Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mises-en Oeuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.
- [90] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kardirvelu, P. Le Cloirec. , Modeling the adsorption of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) onto ACCS using surface complexation models, Applied Surface Science. 196, 356-365., 2002.
- [91] J. P. Chen, M. Lin. , Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, Carbon. 39 1491-1504., 2001.
- [92] T. d. l. J. www.technique-ingenieur.fr.
- [93] K. S. D. Mohan, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research. 36 2304-2318., 2002.
- [94] Z. Boukhemikhem. , Recuperation du nickel et du Manganese Dans les Effluents Industriels. (Introduction du nickel) [Mémoire Magister] . Université des Sciences et de

Références bibliographiques

- la Technologie Houari Boumediene Algérienne Faculite de chimie, 2010.
- [95] BENHADDOU Halima , , Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide volumique (MLV) , Mémoire de master , Université ABOU BEKR BELKAID-Tlemcen ., 2014 .
- [96] w.-s.-l.-n.-a.-n. é. p. D. p. a. a. m. P. p. :. a. d. c. a. n. i. C. l. 2. j. 2022..
- [97] w.-p.-c.-r. d. d. m. :. 2024-05-02.
- [98] Moore J. W. , Inorganic Contaminants of Surface Water. Research and Monitoring Priorities. Springer – Verlag, NewYok., 1991.
- [99] Nora SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes [mémoire Magister]. Souk-Ahras : Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [100] Sekirifa M.L., Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes : Application au traitement d'effluent aqueux. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar - Annaba., 2013.
- [101] L. Benaouda ; G. Bentaiba, «Optimisation des conditions opératoires pour l'élimination des colorants par la biosorption: Application de la méthode des plan d'expérience». Génie de l'environnement., 2015.
- [102] I. Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc. , Farady Trans. 1-85, 1989.
- [103] Chen, G., Qie, Z., Liu, Z., Pi, X., Alhassawi, H., Li, H., ... & Zhao, G. , Physisorption of SO₂ by carbonaceous model adsorbents with tunable hierarchical pore configurations: Experiment and simulation. Journal of the Energy Institute, 101333., 2023.
- [104] HAID Sliman , , phénomènes de Surface et Catalyse Hétérogène,<https://www.univ-tissemsilt.dz/fst/wp-content/uploads/>., 2022 .
- [105] Limousin G., gaudet J.P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M. , Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement. Applied Geochemistry 22: 294-275, 2007.
- [106] Yahiaoui N., Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister. Université Mouloud Maamri – Tizi ouzou., 2012.
- [107] Guechi E., Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba., 2013.

Références bibliographiques

- [108] L.ANNAD, Adsorption du phénol sur support combiné, Mémoire de Fin d'Etude, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, 2010.
- [109] W.LAZLI, Biodégradation du phénol par bactéries fixées sur support combiné, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, 2012.