

République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khaider – Biskra  
Faculté des Science et de la technologie  
Département : Chimie industrielle



جامعة محمد خيضر  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vu de l'obtention  
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés  
Option : Génie chimique

**Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur  
différents adsorbants( charbon actif en poudre, charbon en  
grain et la bentonite)**

Présentée par :

Madani Med amine

Devant le jury composé de :

Président : Youcef Leila

Examineur : Ben nadjai Nassima

Encadreur : Seghairi Nora

Promotion Juin 2014

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A la mémoire de ma chère mère qui est toujours  
présente dans mon cœur*

*A ma chère belle mère en particulier qui m'a beaucoup  
encouragée*

*A mon cher père qui m'a beaucoup soutenu*

*A mon frère et ma sœur*

*A mes cousins mekki, youcef, riadh*

*A mes amis Housseem, Oussama, Mohamed*

*A toute ma famille*

*A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je  
n'ai pas cité le nom*

## **Remerciements**

*Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de l'agronomie en collaboration avec le laboratoire de chimie industrielle de l'Université Mohamed Khider de Biskra, sous la direction du **Dr SEGHAIRI NORA**.*

*Je tiens à la remercier pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.*

*Je tiens à remercier, Monsieur **Guimer Kamel** pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Je dois toute ma reconnaissance à Madame **YOUCEF LEILA**, Professeur à l'université de Biskra, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Madame **BEN NADJAI NASSIMA**, Maître Assistante à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Barket Jamel**, chef du département de chimie industrielle.*

*Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*



# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
------------------------------------	----

## **Première partie : Etude bibliographique**

### **Chapitre I : Caractéristiques des effluents industriels textiles**

I.1.Introduction .....	03
I.2. Description de l'industrie textile .....	03
I.2.1. L'activité mécanique.....	03
I.2.2. finition textile (ou ennoblissement) .....	04
I.2.3. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile.....	05
I.3. Les conséquences de la pollution de l'industrie textiles .....	05
I.3.1. Les dangers évidents.....	05
I.3.2. Les dangers à long terme.....	06
I.4. Généralités sur les colorants.....	06
I.5. Classification des colorants.....	07
I.5.1. Classification technologique ou (appellation usuelle) .....	07
I.5.2. Classification technique.....	08
I.5.3. Classification chimique.....	09
I.5.4. Classification tinctoriale .....	13
I.6. Toxicité des colorants.....	15
I.6.1. Toxicité des colorants azoïques.....	15
I.6.2. Toxicité des triphénylméthanes.....	16
I.6.3. Toxicité des colorants Indigoïdes.....	16
I.6.4. Toxicité des colorants xanthènes.....	17
I.7. Aspect toxicologique .....	17
I.7.1. Toxicité sur la santé humaine.....	17
I.7.2. Toxicité sur les milieux aquatiques.....	18
I.8. Procédés de traitement des colorants.....	19
I.9. Conclusion.....	20

## **Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les différents adsorbants**

II.1. Introduction.....	21
II.2. Classification des phénomènes d'absorption.....	21
II.2. 1. Adsorption physique (ou physisorption) .....	21
II.2.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption) .....	22
II.3. Cinétique d'adsorption.....	23
II.4. Description du mécanisme d'adsorption .....	24
II.4.1. Les facteurs influençant l'adsorption.....	24
II.4.2. Isothermes d'adsorption .....	26
II.5. Les matériaux adsorbants .....	29
II.5.1. Le charbon actif .....	29
II.5.2. Les argiles (les bentonites) .....	29
II.5.2.1. Les bentonites .....	31
II.6. Conclusion .....	33

## **Deuxième partie : Etude expérimentale**

### **CHAPITRE I : Matériels et méthodes**

I.1. Introduction.....	34
I.2. Les colorants.....	34
I.3. Les matériaux adsorbants utilisés.....	36
I.3.1. La bentonite.....	36
I.3.2. Les charbons actifs.....	38
I.4. Description des essais d'adsorption.....	38
I.4.1. Les rendements d'élimination du bleu de méthylène.....	39
I.4.2. Les cinétiques d'adsorption.....	39
I.4.3. Les isothermes d'adsorption .....	40
I.4.4. Mesure du pH .....	41

I.5. Conclusion.....	42
----------------------	----

## **Chapitre II : Possibilité de rétention du bleu de méthylène sur différents adsorbants**

II.1. Introduction.....	43
-------------------------	----

II.2. Détermination de la dose optimale des adsorbants testés.....	43
--	----

II.2.1. Cas de la bentonite brute de Mostaghanem.....	43
---	----

II.2.2. Détermination de la dose optimale sur les charbons actifs.....	45
--	----

II.2.3. Cas du charbon actif en grain.....	47
--	----

II.3. Les cinétiques d'adsorption.....	48
--	----

II.4. Détermination des isothermes d'adsorption.....	49
--	----

II.5. Influence de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif.....	52
---	----

II.6. Conclusion.....	53
-----------------------	----

<b>Conclusion générale</b> .....	54
----------------------------------	----

### **Références bibliographiques**

### **Annexe**



### Introduction générale

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [1]. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [2]; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [3].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés [4].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [5]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance [6].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur charbon actif en poudre, charbon actif en grain) et sur la bentonite, qui est une argile produite en Algérie.

Notre mémoire, comportera les étapes suivantes :

- Une synthèse bibliographique des travaux réalisés sur les colorants et particulièrement sur le bleu de méthylène ainsi que sur son adsorption sur divers adsorbants.
- La connaissance des matériaux adsorbants et leurs propriétés adsorbantes.

- Notre étude expérimentale portera sur des solutions synthétiques de composé organique (bleu de méthylène), dissous dans l'eau distillée.
- L'influence de divers paramètres réactionnels sera prise en compte (masse d'adsorbant, temps de réaction,...). Les essais devront aboutir à des études cinétiques et à des isothermes d'adsorption conduisant aux valeurs des capacités d'adsorption de la bentonite et du charbon actif.

## I.1.Introduction

La grande diversité des industries textiles par les fibres à traiter (naturelles, artificielles...), les procédés de teinture (en bourre, en fils, en pièces, ...) et les produits utilisés (colorants en particulier) se répercute sur la nature et la masse de pollution rejetée. L'activité mécanique n'engendre qu'une très faible pollution à l'exception de celle provenant des ateliers de peignage et de lavage des laines [7]. Les pesticides sont parfois utilisés pour la préservation des fibres naturelles et ceux-ci sont transférés dans les rejets d'eau durant les opérations de lavage et de récupération [8].

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [9]. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes. A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

## I.2. Description de l'industrie textile

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [9]. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

L'industrie textile rassemble de très nombreux métiers tout au long d'une chaîne de transformation partant de matières fibreuses jusqu'à des produits semi-ouvrés ou entièrement manufacturés [10]. Elle présente l'avantage de représenter une filière complète qui va de la matière brute au produit fini livrable au consommateur [11]. Les fibres textiles sont des substances susceptibles d'être transformées en fil, puis en tissu, bonneterie, dentelle, corde et ficelle. Elles peuvent provenir du règne animal, végétal, minéral ou chimique [12]. La figure 1 présente un aperçu synoptique des différentes matières textiles avec leur origine et leurs appellations [13]. L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité: activité mécanique et activité d'ennoblissement.

### I.2.1. L'activité mécanique

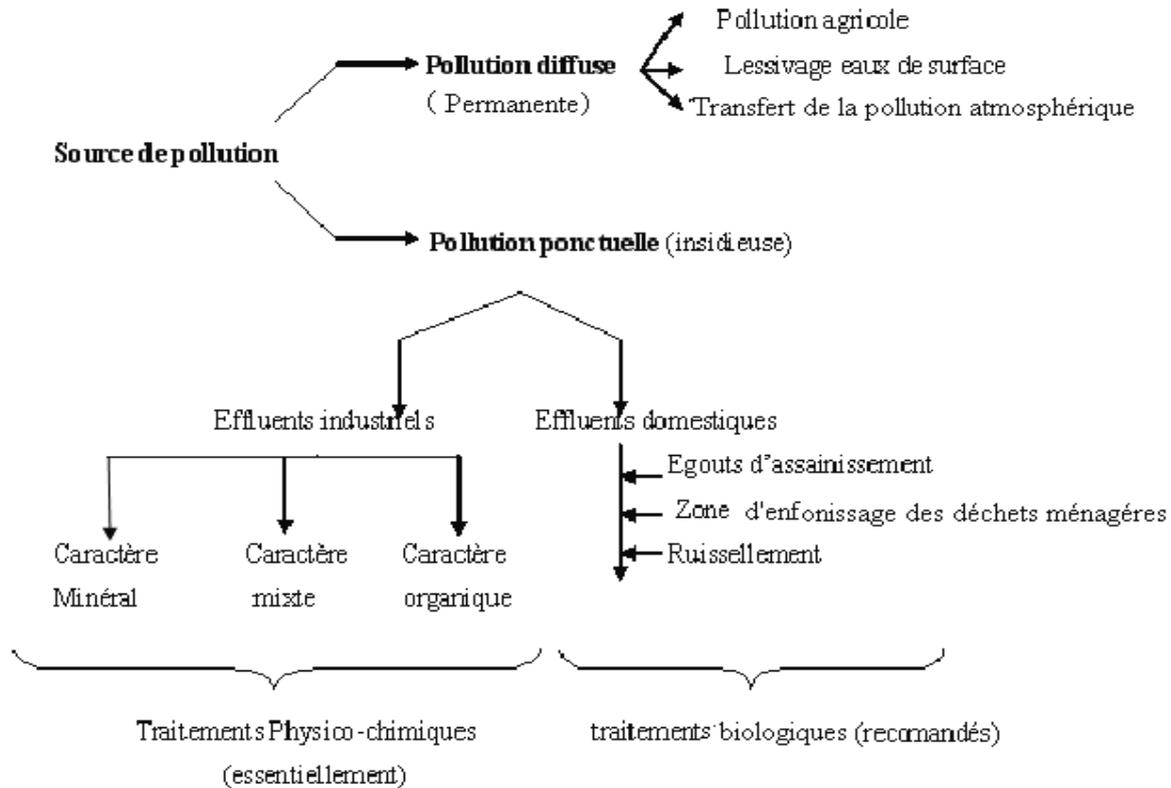
Elle regroupe les opérations de filature et de tissage. Ces opérations peuvent être définies comme suit :

- a) **Filature** : on désigne sous le nom de filature, l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.
- b) **Tissage** : c'est l'opération qui consiste à entrecroiser les fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus [12].

**I.2.2. La finition textile (ou ennoblissement)**

Elle regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts :

- a) **Le Blanchiment** : c'est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles.
- b) **La Teinture** : elle est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme, différente de sa teinte habituelle. Elle s'obtient en fixant un colorant sur la fibre d'une manière durable.
- c) **L'impression** : a pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.
- d) **Les apprêts** : on donne le nom d'apprêts aux divers traitements mécaniques ou chimiques que l'on fait subir aux fils et aux tissus avant ou après les opérations de blanchiment, teinture et impression [12].



**Figure I-1 : Synoptique des principales sources de pollution [13]**

### I.2.3. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants:

- a) **Adoucissement** ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres).
- b) **Traitement** des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.
- c) **Déminéralisation** des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions) [7].

## I.3. Les conséquences de la pollution de l'industrie textiles

### I.3.1. Les dangers évidents

#### a) Eutrophisation

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

#### b) Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [14] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

#### c) 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. [15] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L. 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.

### I.3.2. Les dangers à long terme

- a) **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [16]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:
- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
  - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
  - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- b) **Bio-accumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- c) **Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [17]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [18], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [19].
- d) **Sous produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) [20] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [21,22].

## II.4. Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [23]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à 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 [24]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir Tableau I; groupes chromophores classés par intensité décroissante).

**Tableau II-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante**

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou NO <sub>3</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C- S)	Groupements donneurs d'électrons

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [25].

## II.5. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

### II.5.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des

colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index "

### II.5.2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [26]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

#### a) Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

#### b) Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [27]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [28].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées

qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [29].

### I.5.3.Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau II.1)

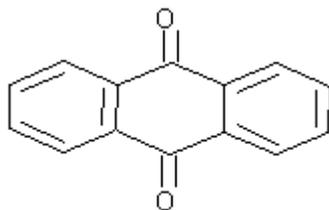
#### a) Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ , mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le groupement chromophore ( $-N=N-$ ) a été découvert par P.Griess en 1858 [30]. Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. 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 colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [31,32]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [32]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [23].

#### b) Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [33].



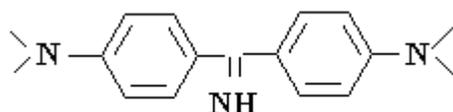
**Figure II-1:** La molécule anthraquinone

(9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

### c) Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

Un exemple d'un tel colorant est le jaune 2 :



**Figure II-2:** Jaune 2 (colorant diphénylamine)

### d) Les colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (-CH=) ou (-CR=) est le jaune 11 dont la formule est la suivante : **Figure II-3: Jaune 11**

### e) Colorants au soufre

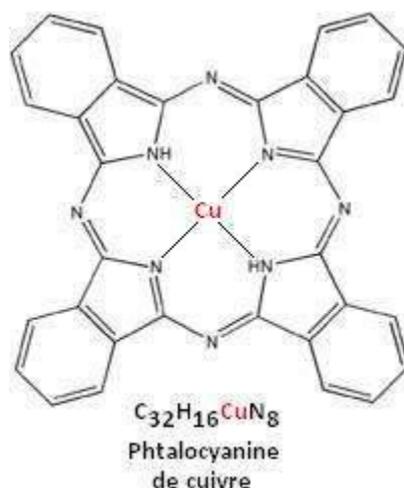
Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [33].

### f) Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [34].

### g) Phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [33]



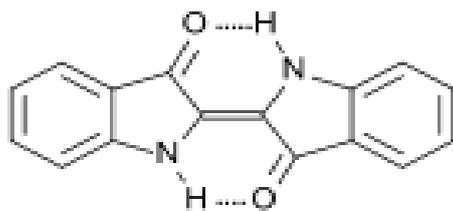
*Figure II-4 : structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.*

### h) Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [34]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

### i) Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [35]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

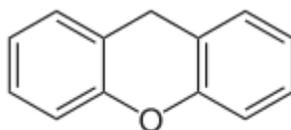


*Figure II-5: structure de l'indigo*

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

#### j) Les colorants xanthènes

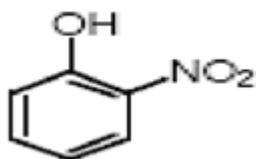
Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [36,37]



*Figure II-6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.*

#### k) Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



*Figure II-7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé*

### I.5.4. 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 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<sub>2</sub> et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [38]. 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 électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [39]. Ces colorants ont les structures suivantes :



*Figure II-8: les groupes réactifs du colorant réactif*

#### b) Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO<sub>3</sub>Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [39].

#### c) Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). Ils sont importants pour la

teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc [39].

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [40].

#### **d) Les colorants acides ou anioniques**

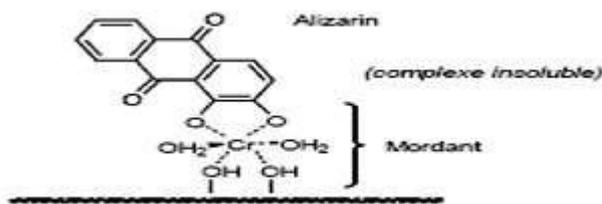
Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat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

#### **e) Les 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. 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.

#### **f) Les 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.



*Figure II-9:* Comportement du colorant à mordant en présence du textile

### g) Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [41]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [42].

## I.6. Toxicité des colorants

### I.6.1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [43]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [46].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [45]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [44,46-47]. L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [48] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [46]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 [43]) des organismes

mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [46,48]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [48], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

### **I.6.2. Toxicité des triphénylméthanés**

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [49,50]. Fernandes et al. [51], Rao [52] et Culp et al. [53] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylés sont obtenus par voie bactérienne [54] ou levure [55,56]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [50]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [53]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [57]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [58]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

### **I.6.3. Toxicité des colorants Indigoïdes**

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [59]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [60]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [61–62]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [63,64]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [65] et une toxicité à court terme chez le porc [66].

#### **I.6.4. Toxicité des colorants xanthènes**

Les colorants xanthenes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [67-68]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [69] et Hawkins et al. [70,71] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tétraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves (L3) de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthenes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [72]. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthenes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [73], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [74,75]. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofa colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

#### **I.7. Aspect toxicologique**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

##### **I.7.1. Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [76]. En effet, des chercheurs [77] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [76].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [77]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [77]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [78].

D'autres recherches [79] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des

traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [80]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [77]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [77].

### **I.7.2. Toxicité sur les milieux aquatiques**

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [81].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [82].
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [83].

#### **a) Toxicité sur les poissons**

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme. Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1 mg/l, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane[84]. Le colorant "noir de luxanthol G" utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/l [82]. Par contre, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à 100 mg/l [85].

## I.8. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I-4 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile. Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile).

**Tableau I-4** : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [86].

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

Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, seront brièvement discutées dans le chapitre suivant.

## I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées. Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes.

## II.1. Introduction

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension.

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [87]. La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante :



## II.2. Classification des phénomènes d'absorption

### II.2. 1. Adsorption physique (ou physisorption)

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [88-89].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [90].

#### a) Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [91], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [92]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [93]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [94], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

### b) Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [95]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

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

#### II.2.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

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

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le paragraphe Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:
  - $Cl_2$ : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
  - $O_2$ : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
  - $H_2O_2$ : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;

- O<sub>3</sub>: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

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

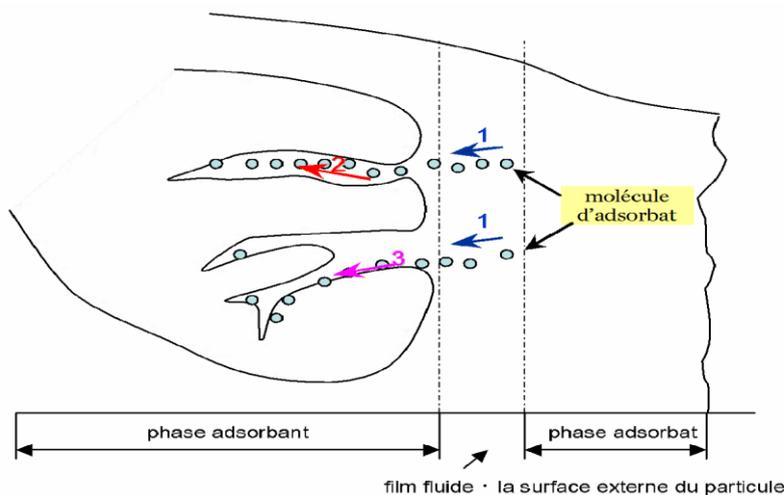
### II.3. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [96].

**1-** Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

**2-** Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

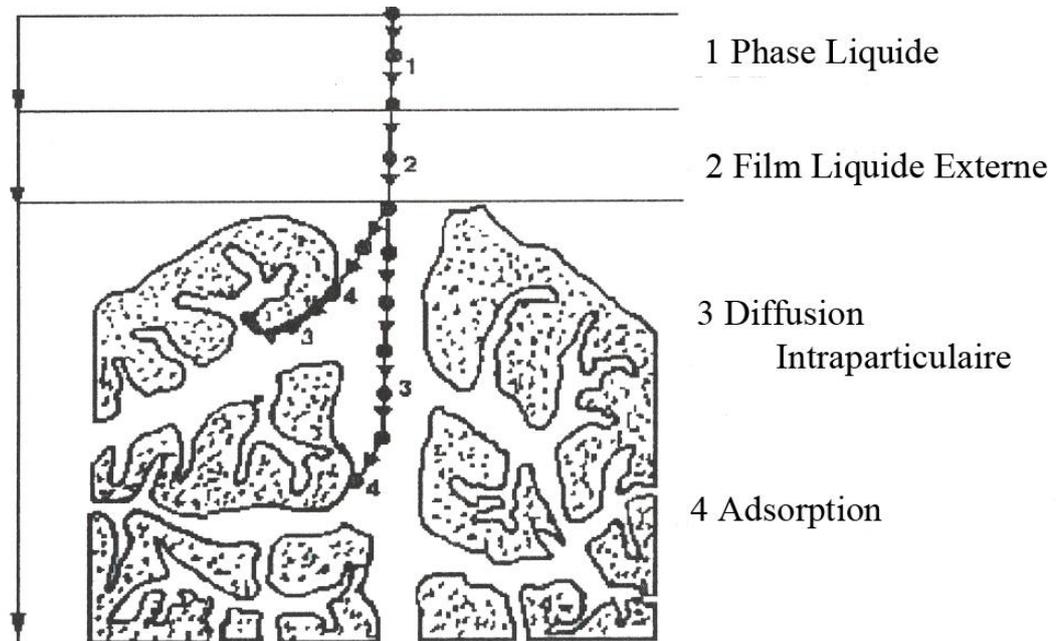
**3-** Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.



**Figure III.2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain : 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface**

## II.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure I.1 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [97].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### II.4.1. Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus

intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

**a) La température**

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

**b) nature de l'adsorbant**

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

**c) nature de l'adsorbat**

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

**d) Orientation des molécules**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est  $20.5 \text{ \AA}^2$  par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat  $114 \text{ \AA}^2$ , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

**e) Surface spécifique**

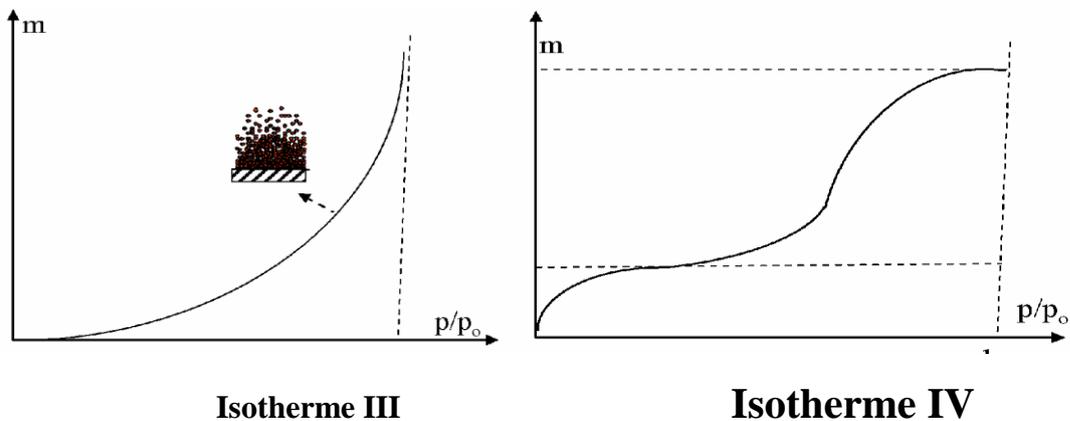
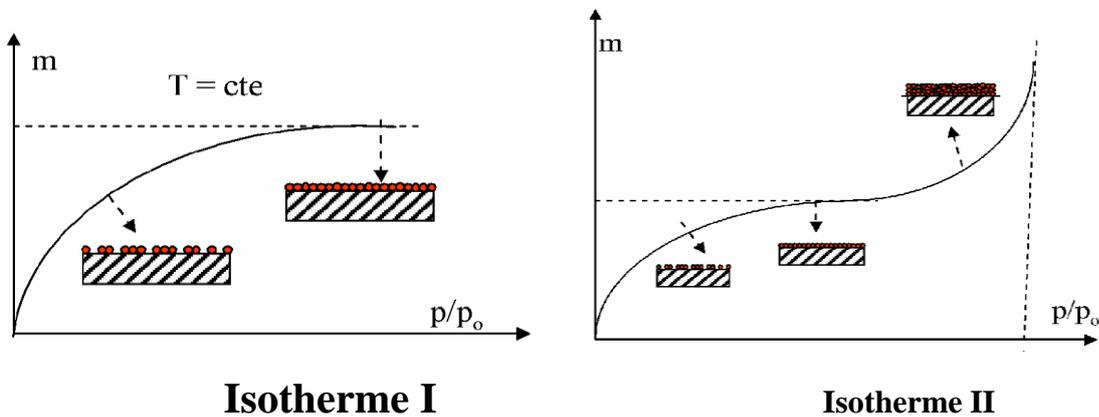
La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface

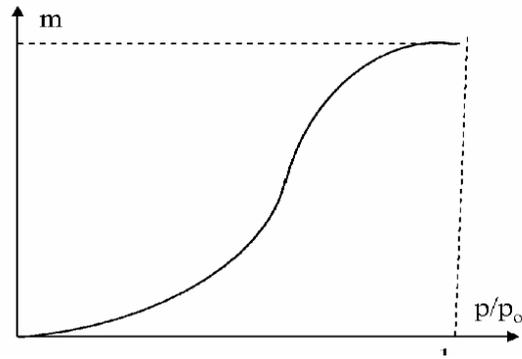
spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

**II.4.2. Isothermes d'adsorption**

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [98].





### Isotherme V

Figure III.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [99]

$x = P / P_0$ ;  $P$  : pression à l'équilibre;  $P_0$  : pression de vapeur saturante;  
 $m$  : masse de produit adsorbé par unité de matériau sorbant.

- Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbé et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- Les isothermes de type III Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbé et l'adsorbant, et des interactions adsorbé-adsorbé relativement fortes.
- Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.
- Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbés. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

**a) Isotherme de Freundlich**

Ce modèle [100] postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique.

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (1)$$

avec :

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

$K_F$  : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

$n$  : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (2)$$

**b) Isotherme de Langmuir**

Selon ce modèle [101], la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées). L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Avec :

$q_m$  : représente la capacité maximale d'adsorption.

$K_L$  : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

## II.5. Les matériaux adsorbants

### II.5.1. Le charbon actif

Les charbons actifs ont une caractéristique essentielle qu'est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, ces derniers constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement.

Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres.

La surface spécifique des charbons actifs est bien développée, elle est en générale supérieure à  $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ , ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption. Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité.

#### a) Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques. L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant.

#### b) Propriétés superficielles du charbon actif

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (type L), soient les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones.

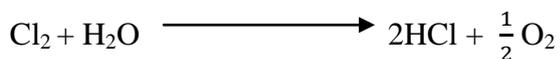
### c) Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines. Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

(C.P.A)



- Un faible coût dynamique.
- Une mise en oeuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

### d) Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux

Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organique des rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique,...etc

Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont :

- La récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence.
- La dessiccation des gaz ou des liquides.
- L'élimination des poly-phénols et des métaux lourds.
- Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux.

## II.5.2. Les argiles (les bentonites)

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

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $2\mu\text{m}$ ) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [102].

### II.5.2.1. Les bentonites

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{\text{ex}}, n\text{H}_2\text{O})$  ou  $\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{R}_x) (\text{H}_2\text{O})_n$  avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [103].

#### a) Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite [104].

**b) Caractérisation de la bentonite**

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.

**c) Utilisation des bentonites dans le traitement des eaux**

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante.

## II.6. Conclusion

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux de l'industrie textile, chargé en colorants, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables. Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction, parmi les quelle, les procédés d'adsorption.

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Parmi les adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs et les argiles et particulièrement les bentonites. Leurs propriétés adsorbantes et leur capacité d'échange de cations sont reconnues depuis longtemps.

## I.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous testerons en premier lieu comme adsorbant la bentonite brute. En second lieu, nous étudierons la rétention du bleu de méthylène sur différents adsorbants (charbon actif en poudre et en grain). Nous tenterons, en comparant leurs différentes efficacités, de mettre en évidence l'intérêt que présente chacun de ces adsorbants.

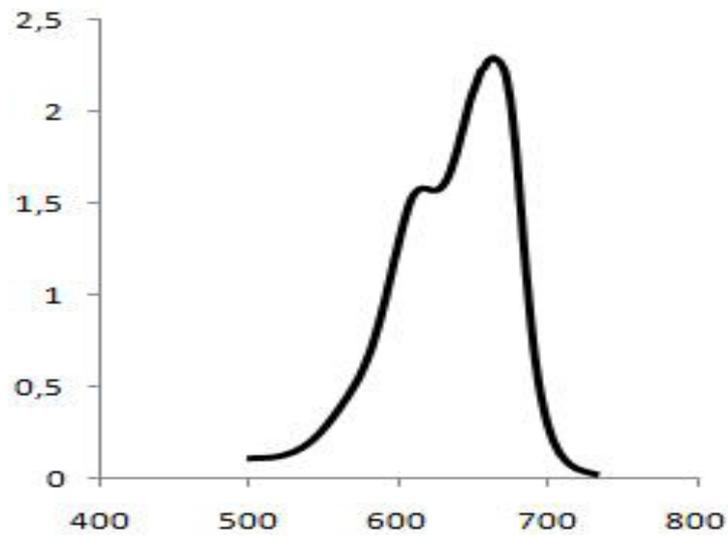
Pour observer les effets d'un tel traitement sur les capacités d'adsorption de ces adsorbants, nous avons déterminé les paramètres d'adsorption, étudié les cinétiques des réactions et l'effet du pH en utilisant comme milieu de dilution l'eau distillée.

## I.2. Les colorants

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$  et sa masse molaire est de  $319,85 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [25]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. Son spectre visible est donné par la figure 2.

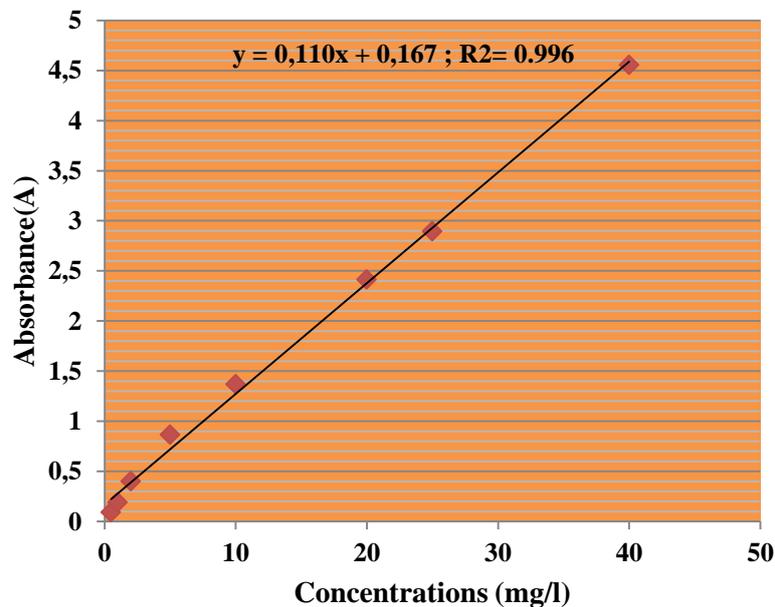


Figure 1 : Structure chimique du bleu de méthylène



**Figure2 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié  
(Concentration en colorant 25 mg/L).**

La solution mère du bleu de méthylène est préparée à raison de 100 mg/l dans l'eau distillée (pH=6,8 ; conductivité de  $3\mu\text{s/cm}$ ). Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir les courbes d'étalonnage absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène).



**Figure 1 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé**

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à  $\lambda=660$  nm. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai, nous présentons sur la figure 1 un exemple d'étalonnage pour le composé organique testé.



**Spectrophotomètre UV Visible**

### **I.3. Les matériaux adsorbants utilisés**

#### **I.3.1. La bentonite**

##### **a) Caractéristiques de la bentonite brute**

Nous avons travaillé au cours de cette étude avec la bentonite de Mostaganem du gisement de M'zila (nord-ouest de l'Algérie). Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de cette argile sont présentées sur les tableaux. 1et 2. Notre choix s'est fixé sur ce minéral de fait de ses propriétés particulières à fixer de nombreuses substances et sa disponibilité en Algérie.

**Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Mostaghanem [109] (Seghairi ; 1998)**

Surface spécifique	pH	Cations échangeables mg/100g				Na/Ca
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
65	9,0	43,6	4,8	25,2	6	0,58

**Tableau 2 : Caractéristiques minéralogiques de la bentonite de Mostaghanem [105] (Seghairi, 1998)**

Identification des minéraux			
Montmorillonite	Quartz	Feldspaths	Biotites
45 à 60%	15 à 20%	3 à 5%	8 à 10%

Ces caractéristiques font apparaître que la montmorillonite est la principale composante de la bentonite. Le cation majoritaire dans cette argile est le calcium, elle est donc calcique.

### I.3.2. Les charbons actifs

Nous comparons le pouvoir adsorbant de la bentonite à celui d'autres adsorbants tels que : le charbon actif en poudre et le charbon actif en grain. Le charbon que nous avons utilisé est un charbon commercial en poudre produit par la société (RIEDLEL-DE-HAEN), laboratoire de chimie, les caractéristiques de ces adsorbants sont présentées dans le tableau 3.

**Tableau 3 : Caractéristiques du charbon actif en poudre et en grain [105]**

Les adsorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Granulométrie	Porosité A°
Le charbon actif en poudre	658	0.8	Méso poreux
Le charbon actif en grains	550	12 - 20	-

### I.4. Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique. L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de composés organiques (Bleu de méthylène). Avec des quantités croissantes de bentonite dans des béchers d'un litre. Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est inférieur ou égal à 2heures.



**Agitateurs**

Les concentrations des solutés sont déterminées sur des échantillons centrifugés dans une centrifugeuse de marque (Hettich Zentrifugen Universal), pendant 15 minutes. Nous comparons le pouvoir adsorbant de la bentonite à celui d'autres adsorbants tels que : le charbon actif en poudre et le charbon actif en grain.



**Centrifugeuse**

#### **I.4.1. Les rendements d'élimination du bleu de méthylène**

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

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100,$$

Où :

$C_0$  : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

$C_r$  : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/l).

#### **I.4.2. Les cinétiques d'adsorption**

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental. Dans un bécher disposé sur un agitateur magnétique, on introduit un litre d'eau distillée contenant le bleu de méthylène à étudier, à une concentration connue puis on ajoute la dose de l'adsorbant optimale. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution du composé organique restant en solution.



### Les prélèvements effectués au cours du temps

La manipulation s'achève lorsqu'un équilibre est atteint. Celui-ci correspond à une concentration constante du composé organique en solution, soit à l'échelle de l'essai après une durée d'une heure.

### I.4.3. Les isothermes d'adsorption

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour.

L'exploitation des isothermes d'adsorption de chaque cas (bentonite brute et charbon actif) sont décrites par les lois de Freundlich et de Langmuir.

➤ Isotherme de Freundlich :  $q_e = K_F \cdot C_e^n$

Avec :

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

$K_F$  : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

$n$  : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide

➤ Isotherme de Langmuir :  $q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$

Avec :

$q_m$  : représente la capacité maximale d'adsorption.

$K_L$  : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

#### **I.4. Conclusion**

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales méthodes analytiques adoptées au cours de notre travail. Les caractéristiques du bleu de méthylène testé ainsi que leur milieu de dilution ont été décrit. De même, nous avons présenté les principales caractéristiques de la bentonite de Moustaghanem calcique et dont la Montmorillonite est le minéral prédominant. Les diverses méthodes de dosage du bleu de méthylène apparaissent également dans ce chapitre. Les différentes étapes des essais d'adsorption sont enfin présentées.

### II.1. Introduction

Dans le présent chapitre, nous nous sommes proposés d'examiner le pouvoir de rétention et la cinétique d'adsorption de différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon actif en grain et la bentonite) vis-à-vis du bleu de méthylène en vue de son élimination. Nous avons été amenés à évaluer les différents paramètres relatifs aux isothermes de Freundlich et de Langmuir, ceux décrivant les cinétiques de réactions d'adsorption, ainsi que l'influence de la concentration initiale en colorant sur les taux d'abattement de ce dernier.

### II.2. Détermination de la dose optimale des adsorbants testés

Dans nos essais, nous avons fixé la concentration initiale du bleu de méthylène à 25 mg/l, et les masses des adsorbants, utilisés sont : 10, 30, 40, 50, 100 mg. D'après les tableaux (II.1, II.2, II.3) en annexe et les figures (II.1, II.2, II.3), qui montrent les résultats obtenus pour chaque prélèvement et la variation du rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse des adsorbants, nous remarquons que :

#### II.2.1. Cas de la bentonite brute de Mostaghanem

D'après les figures (II.1 et II.2), le maximum d'efficacité est obtenu par la bentonite de Mostaghanem qui est de 64.25 % pour une masse de 50 mg de bentonite, alors qu'il se situe à 62.05 % Pour une masse de 100 mg. Nous constatons qu'en augmentant la dose de bentonite, le rendement d'élimination du bleu de méthylène augmente jusqu'au maximum qui correspond à la dose optimale. En réalité ce rendement doit rester constant, mais il diminue cela revient au phénomène de désorption.

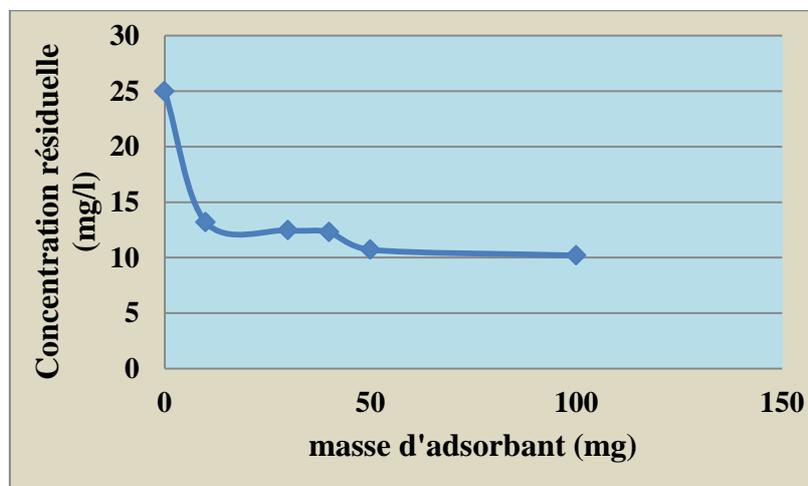
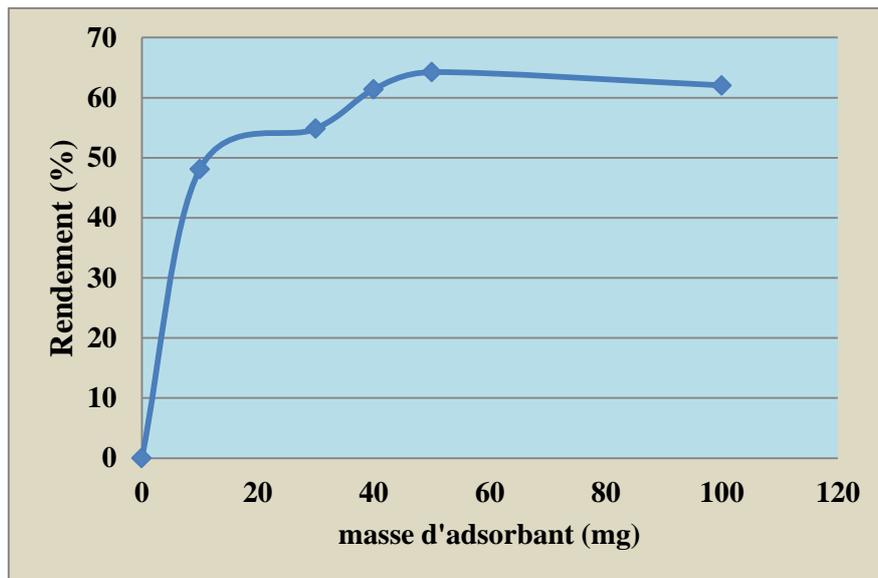


Figure II.1 : L'effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption du bleu de méthylène



**Figure II.2 : Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de la bentonite**

A partir de 50 mg d'argile, la quantité adsorbée du colorant n'évolue plus. Ce comportement peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse 50 mg à partir de laquelle le nombre de sites devient stable [106] et [107]

Ce comportement peut être expliqué par :

1. Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;
2. Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

Dans une autre étude, réalisée par [108] a pour but de fixer les colorants textiles sur la bentonite de Maghnia. L'abattement de la pollution dans ce cas est pratiquement de l'ordre de 70.5% pour la bentonite brute, alors que les rendements d'élimination sont nettement supérieurs à 90% pour la bentonite traitée.

D'autres recherches de [109], ont eu pour objectif d'étudier l'adsorption des colorants sur l'argile de la région de Safi (Maroc). Les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption dépend du pH de la solution et de la concentration initiale en colorant : la

quantité de colorant adsorbée par gramme d'argile brute ou purifiée augmente avec le pH et la concentration initiale en colorant.

### II.2.2. Détermination de la dose optimale sur les charbons actifs

Le pouvoir adsorbant du charbon actif est connu depuis fort longtemps et ses premières applications remontent à l'antiquité. Le rôle principal du charbon actif est bien sur d'enlever par adsorption les matières organiques de l'eau. Le mode de fixation de ces substances, aux caractéristiques physico- chimiques très différentes, est complexe et met en jeu divers mécanismes dont la compréhension nécessite une bonne connaissance préalable de l'adsorbant ( structure chimique, texture, etc...). De fait de sa structure poreuse, le charbon actif va être capable de séquestrer un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux à traiter.

#### a) Cas du charbon actif en poudre

Sur les figures (II.3 et II.4), le rendement d'élimination du bleu de méthylène augmente en augmentant la dose de charbon actif en poudre, jusqu'à un maximum de 67.70 % qui correspond à une dose de 100 mg, ensuite il reste presque constant.

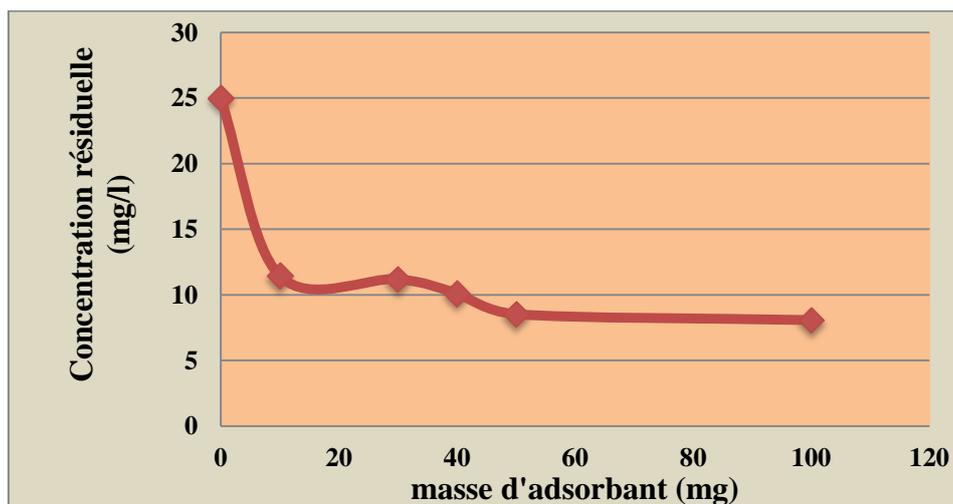


Figure II.3 : Variation de la concentration résiduelle du bleu de méthylène

en utilisant le charbon actif en poudre

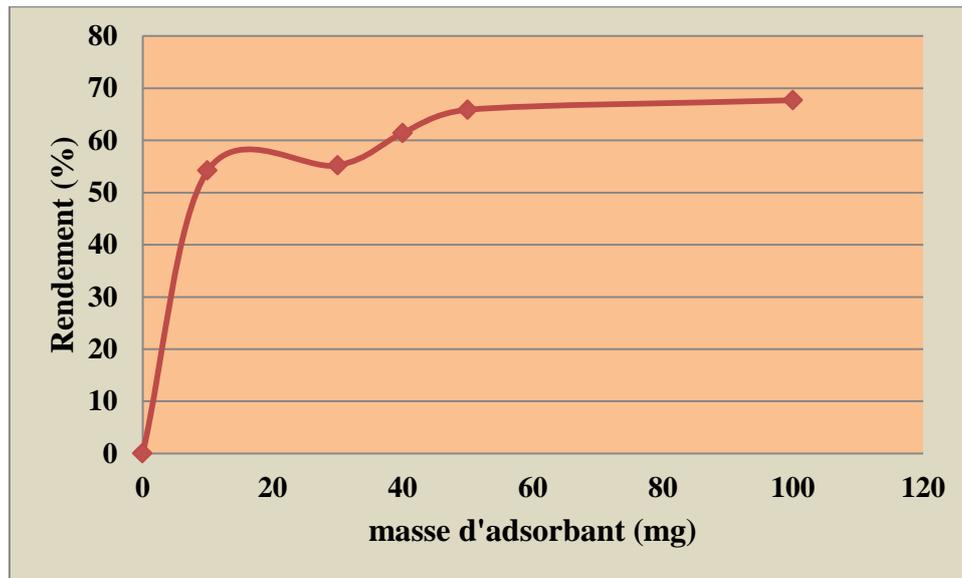


Figure II.4 : L'abattement du bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre

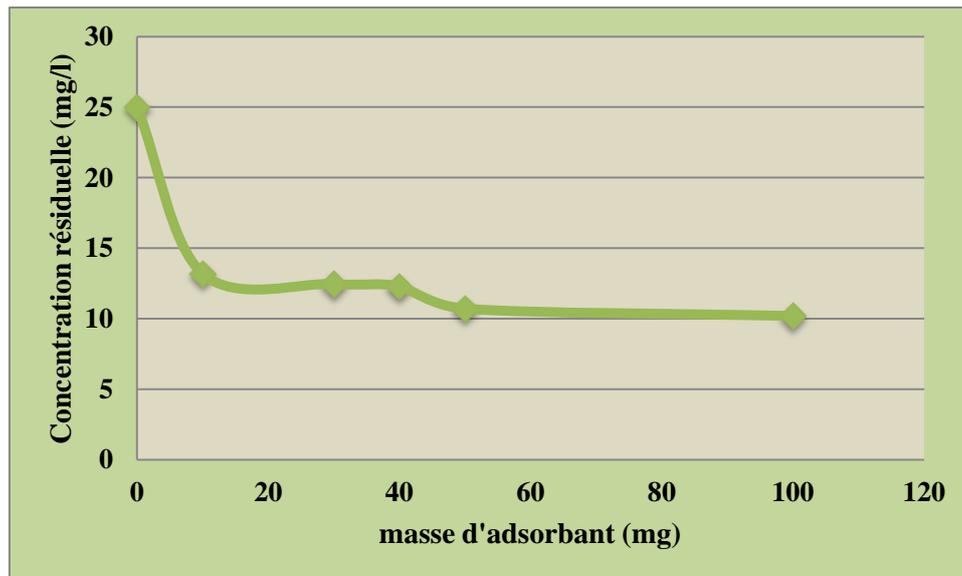
Cette efficacité revient à :

- L'importance de la surface spécifique
- Une porosité adéquate à l'élimination des matières organiques
- Des fonctions de surfaces favorables à la rétention des matières organiques

Cet aspect nous est apparu assez clairement en utilisant les mêmes adsorbants pour l'élimination des composés organiques simples tels que le phénol et le résorcinol .[110]

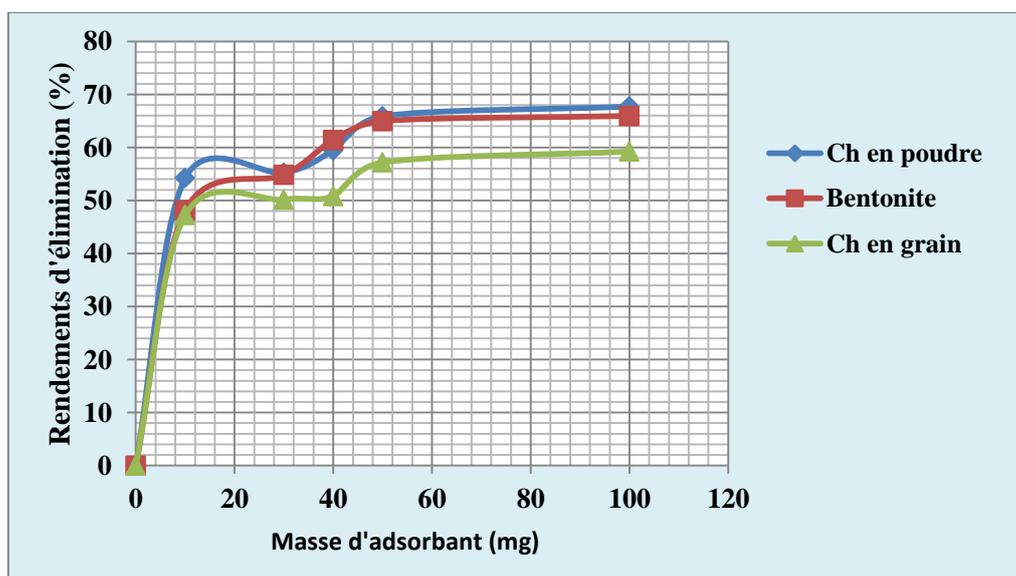
### II.2.3. Cas du charbon actif en grain

Les résultats obtenus pour le charbon actif en grain sont présentés sur les figures (II et II.6), montrent que les rendements sont importants avec un maximum de 59.23 % pour une masse de 100 mg. Compte tenu de ses propriétés adsorbantes, le charbon actif en grain est généralement utilisé dans l'étape de la filtration sous forme de lits filtrants.



**Figure II.6 : Evolution de la concentration résiduelle du colorant sur le charbon actif en grain**

L'ensemble des résultats obtenus sont matérialisés sur la figure (II.7) et montre que les adsorbants utilisés présentent des comportements très différents vis-à-vis de l'élimination du bleu de méthylène. L'examen de la courbe présentée sur la figure (II.7) et sur le tableau II.4 en annexe, met en relief l'affinité de ce composé organique vis-à-vis du charbon actif en poudre. En augmentant la dose du charbon actif, le rendement d'élimination du colorant s'accroît jusqu'au maximum qui correspond à la dose optimale d'adsorbant le maximum d'efficacité est de 67.70 % pour une masse de 100 mg de charbon.



### **Figure II.7 : Rendements d'élimination du bleu de méthylène sur différents adsorbants**

Les rendements d'élimination du bleu de méthylène sur charbon actif en poudre sont en général nettement supérieurs à ceux obtenus avec les autres adsorbants (bentonite et charbon actif en grain). Ceci peut être expliqué par une différence au niveau de la nature des interactions entre les sites superficielles du matériau et par une différence au niveau de la surface totale de l'adsorption et sa porosité.

### **II.3. Les cinétiques d'adsorption**

Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution du composé organique (bleu de méthylène) restant en solution. Les résultats sont donnés dans le tableau II.5 et présentés sur la figure (II.8).

Selon la figure (II.8), nous pouvons constater que :

Les trois courbes des différents adsorbants présentent la même allure.

Les courbes sont constituées de deux parties :

- 1<sup>ère</sup> partie : Il y a une augmentation rapide du rendement d'élimination du bleu de méthylène durant 30 minutes. Cela signifie qu'il y a une fixation de ce composé organique à la surface de l'adsorbant et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.
- 2<sup>ème</sup> partie : On observe qu'il y a une augmentation lente du rendement d'élimination du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est d'une heure. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

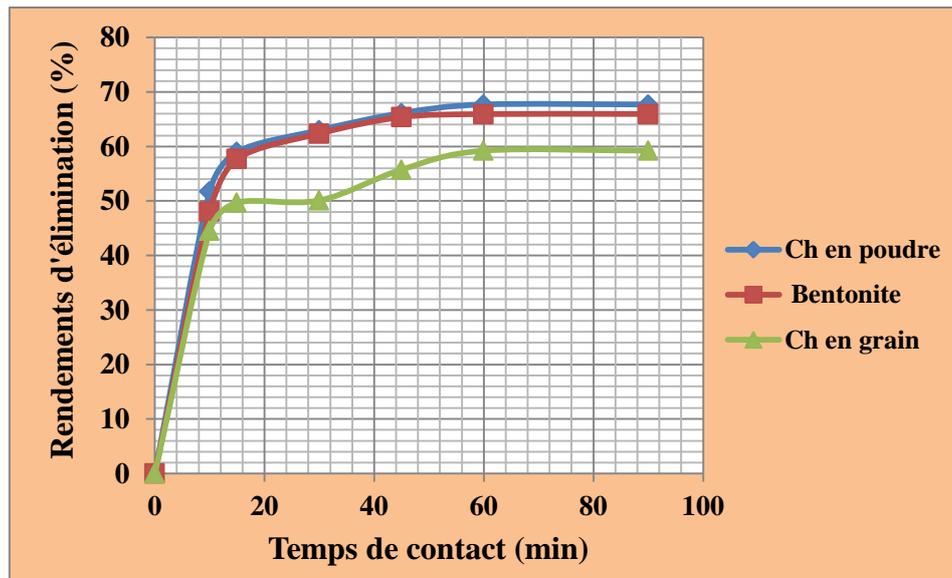


Figure II.8 : Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps sur différents adsorbants testés

#### II.4. Détermination des isothermes d'adsorption

Nous avons suivi l'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse des adsorbants. Nous avons pu ainsi tracer les isothermes correspondantes, celles de Freundlich et de Langmuir déjà définies en bibliographie.

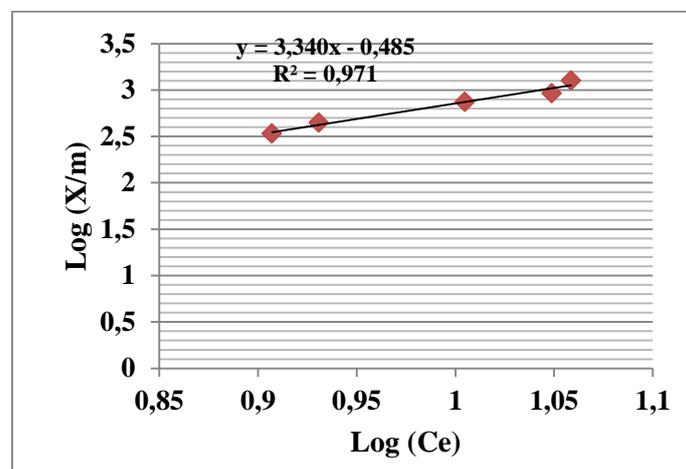


Figure II.9 : Isotherme de Freundlich de bleu de méthylène sur charbon actif en poudre

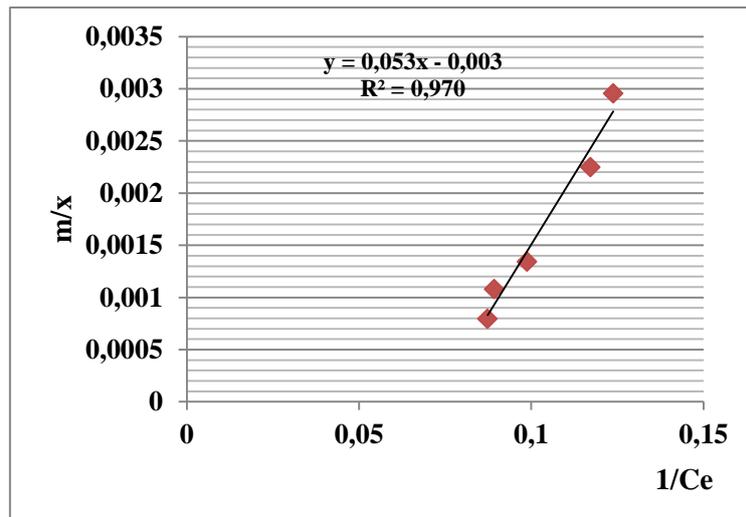


Figure II.10 : Isotherme de Langmuir de bleu de méthylène sur charbon actif en poudre

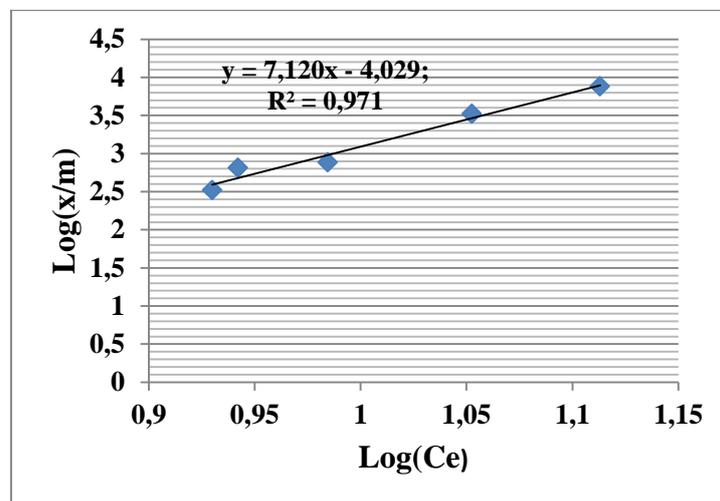


Figure II.11: Isotherme de Freundlich de bleu de méthylène sur la bentonite

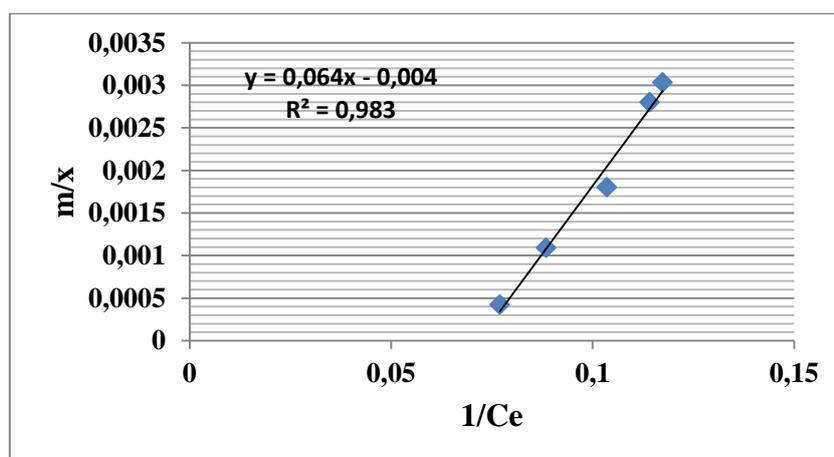


Figure II.11 : Isotherme de Langmuir de bleu de méthylène sur la bentonite

## Chapitre II : Possibilités de rétention du bleu de méthylène sur différents adsorbants

Les résultats regroupés dans les tableaux (II.6, II. 7 et II.8) et présentés sur les figures (II.9, II.10, II.11 et II.12) montrent que ces isothermes obéissent à la loi de Freundlich et de Langmuir. Les courbes tracées présentent une bonne linéarité dans le cas de l'adsorption sur les deux adsorbants charbon actif en poudre et bentonite. Par ailleurs, nous rappelons que les équations servant au tracé des isothermes sont les suivantes :

a) Isothermes de Freundlich :

- L'équation de Freundlich pour la bentonite de Mostaghanem

$$Y = 7.120.X - 4.029 \quad ; \quad r^2 = 0.971$$

- L'équation de Freundlich pour le charbon actif en poudre

$$Y = 3.340.X - 0.485 \quad ; \quad r^2 = 0.97$$

b) Isothermes Langmuir :

- L'équation de Langmuir pour la bentonite de Mostaghanem

$$Y = 0.064.X - 0.004 \quad ; \quad r^2 = 0.983$$

- L'équation de Langmuir pour le charbon actif en poudre

$$Y = 0.053.X - 0.003 \quad ; \quad r^2 = 0.97$$

A partir de ces équations mentionnées sur les courbes, nous pouvons déduire les paramètres relatifs à la loi de Freundlich (n, k) et à la loi de Langmuir ((b, q<sub>m</sub>). Les constantes de ces deux lois sont présentées sur le tableau II.9.

Tableau II.9 : Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour le charbon en poudre et la bentonite

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	n	k	Coefficient de corrélation	q <sub>m</sub> (mg/g)	b(mg/g)	Coefficient de corrélation
<b>Bentonite brute</b>	0.140	2.1.10 <sup>3</sup>	0.971	250.00	0.0625	0.970
<b>Charbon actif en poudre</b>	0.299		0.970	333.33	0.0566	0.983

## Chapitre II : Possibilités de rétention du bleu de méthylène sur différents adsorbants

La capacité d'adsorption, exprimée en mg de bleu de méthylène adsorbée par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par le paramètre  $q_m$  (mg/g).

Les résultats obtenus pour  $q_m$  font apparaître une meilleure capacité d'adsorption sur le charbon actif en poudre qui est de l'ordre de 333.33 mg/g alors qu'elle se situe à 250.00 mg/g pour la bentonite brute. Ceci rejoint les résultats se rapportant aux rendements obtenus et montrent l'efficacité du charbon actif en poudre par rapport à la bentonite, malgré que la bentonite aussi a présenté une capacité d'adsorption importante.

Dans nos conditions expérimentales, les mécanismes d'adsorption pourraient s'expliquer par la prépondérance de liaisons hydrogène et de forces de Van Der Waals.

### II.5. Influence de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif

La figure (II.12) et le tableau II.10 en annexe, représente les courbes d'évolution de la quantité du colorant adsorbée par gramme de charbon actif en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (10, 20 et 25, 40 et 50 mg/l) en colorant.

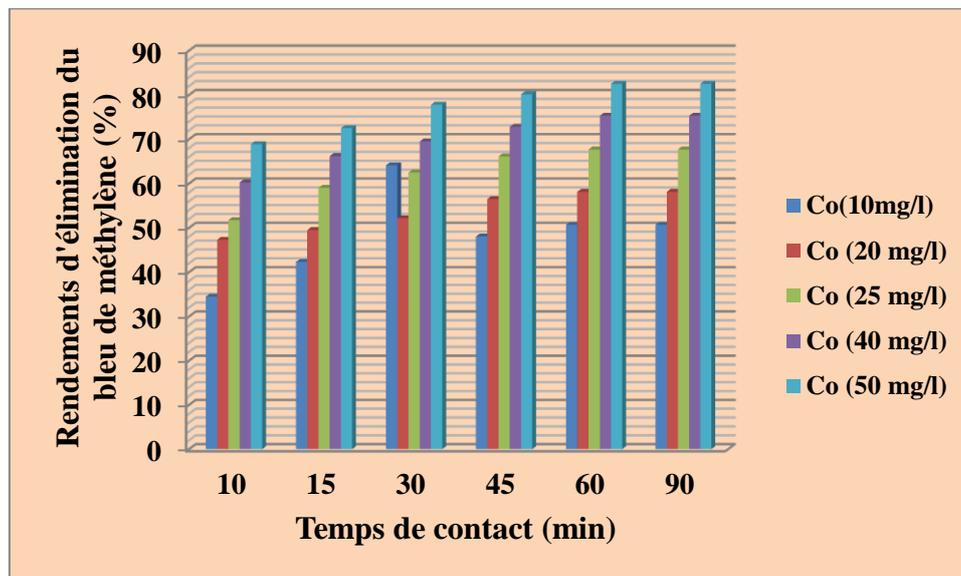


Figure II.12 : Influence de la concentration initiale sur l'élimination du colorant sur charbon actif en poudre avec une dose optimale de 100 mg

On remarque que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration et que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration. On remarque également que la vitesse initiale d'adsorption augmente avec la concentration, ceci est dû au fait que la diffusion des

molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant [111].

### **II.7. Conclusion**

Au vu des résultats obtenus lors de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) en solution synthétique sur divers adsorbants (charbon actif en poudre, charbon actif en grain et la bentonite), nous pouvons conclure que :

- Les doses optimales d'adsorbants sont différentes selon que ce soit pour l'argile (bentonite) ou pour le charbon actif. L'utilisation des bentonites aboutit à une dose 50 mg alors que le charbon actif est de 100 mg.
- Le charbon actif en poudre donne de meilleurs rendements et atteint 67.70%. ceci peut être attribué à une surface spécifique importante, une macroporosité et des fonctions de surface permettant la rétention du colorant.
- L'adsorption du colorant sur ces adsorbants obéit aux lois de Freundlich et de Langmuir avec une capacité maximale de 333.33 mg/g pour le charbon actif en poudre.
- Les cinétiques présentent globalement deux étapes dont la plus lente n'apparaît qu'après 30min environ. Elle correspond à un mécanisme de diffusion dans la porosité des adsorbants.

### Conclusion générale

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

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

Par le traitement d'adsorption, les molécules organiques sont éliminées d'une eau sans être modifiées. Le charbon actif largement utilisé en traitement des eaux polluées, mais compte tenu des inconvénients rencontrés lors de sa mise en œuvre ainsi que son coût élevé, il nous a semblé intéressant d'étudier la rétention des colorants par adsorption sur une argile de la région de Mostaghanem.

L'objectif de cette étude était d'étudier les possibilités d'utiliser les propriétés spécifiques d'adsorption de différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) vis-à-vis du colorant (bleu de méthylène).

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les efficacités du traitement d'adsorption du bleu de méthylène sont variables selon les matériaux adsorbants testés.
- Le charbon actif en poudre s'est avéré un meilleur adsorbant que la bentonite et le charbon actif en grain, présentant un rendement d'élimination de l'ordre de 67.70%. Ceci peut être attribuable notamment à sa grande surface spécifique et à sa porosité appréciable.
- Cependant, d'une façon générale, la bentonite aboutit à un rendement important proche à celui obtenu avec le charbon.
- Le suivi des réactions jusqu'au temps d'équilibre, soit d'une heure a montré des cinétiques assez rapides jusqu'à 30 minutes puis un ralentissement des réactions. ce dernier aspect est caractéristique du phénomène de diffusion à travers la porosité du matériau.
- Les isothermes d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le charbon actif et l'argile (bentonite) sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. les capacités d'adsorption maximales, déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir, sont respectivement de 333.33 et 250. mg•g<sup>-1</sup> pour le charbon actif en

poudre et la bentonite. Ces valeurs montrent que le charbon présente une meilleure capacité d'adsorption du fait qu'il renferme un pourcentage de fraction poreuse plus importante.

- Le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur une eau distillée pouvait être essentiellement physique, puisque ces composés organiques avaient une flexibilité suffisante pour adhérer à la surface des adsorbants.

# *LISTE DES FIGURES*

## *Première partie bibliographique*

### **Chapitre I. Caractéristiques des effluents industriels textiles**

**Figure I-1 :** Synoptique des principales sources de pollution

*Figure II-1: La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène*

*Figure II-2: Jaune 2 (colorant diphénylamine*

*Figure II-4 :* structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre

*Figure II-5: structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)*

*Figure II-6 :* Structure moléculaire d'un colorant xanthène

*Figure II-7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé*

*Figure II-8: les groupes réactifs du colorant réactif*

*Figure II-9:* Comportement du colorant à mordant en présence du textile

### **Chapitre II. Le phénomène d'adsorption et les différents adsorbants**

**Figure II.2 :** Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :

1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface

**Figure I.1 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

**Figure II.3 :** Classification des isothermes selon Brunauer et al

## *Deuxième partie expérimentale*

### **Chapitre I : Matériels et méthodes**

**Figure 1 :** Structure chimique du bleu de méthylène

**Figure2 :** Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié

**Figure 1 :** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé

## **Chapitre II : Possibilité de rétention du bleu de méthylène sur différents adsorbants**

**Figure II.1 :** L'effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption du bleu de méthylène

**Figure II.2 :** Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de la bentonite

**Figure II.3 :** Variation de la concentration résiduelle du bleu de méthylène en utilisant le charbon actif en poudre

**Figure II.4 :** L'abattement du bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre

**Figure II.6 :** Evolution de la concentration résiduelle du colorant sur le charbon actif en grain

**Figure II.7 :** Rendements d'élimination du bleu de méthylène sur différents adsorbants

**Figure II.8 :** Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps sur différents adsorbants testés

**Figure II.9 :** Isotherme de Freundlich de bleu de méthylène sur charbon actif en poudre

**Figure II.10 :** Isotherme de Langmuir de bleu de méthylène sur charbon actif en poudre

**Figure II.11:** Isotherme de Freundlich de bleu de méthylène sur la bentonite

**Figure II.11 :** Isotherme de Langmuir de bleu de méthylène sur la bentonite

**Figure II.12 :** Influence de la concentration initiale sur l'élimination du colorant sur charbon actif en poudre avec une dose optimale de 100 mg



## Annexe

**Tableau II.1 : Détermination de la dose de la bentonite en eau distillé**

N° de bécher	C <sub>0</sub> (mg/l)	Masse de bentonite (mg)	Absorbance (A)	Concentration résiduelle C <sub>r</sub> (mg/l)	Rendement (%)
0	25	0		25	0
1	25	10	1.594	12.976	48.09
2	25	30	1.409	11.290	54.84
3	25	40	1.228	9.651	61.39
4	25	50	1.062	8.937	64.25
5	25	100	1.210	9.487	62.05

**Tableau II.2 : Détermination de la dose optimale du charbon actif en poudre**

N° de bécher	C <sub>0</sub> (mg/l)	Masse de charbon actif en poudre (mg)	Absorbance (A)	Concentration résiduelle C <sub>r</sub> (mg/l)	Rendement (%)
0	25	0		25	0
1	25	10	1.426	11.447	54.21
2	25	30	1.398	11.194	55.22
3	25	40	1.279	10.113	61.39
4	25	50	1.105	8.529	65.88
5	25	100	1.065	8.075	67.70

**Tableau II.3 : Détermination de la dose optimale du charbon actif en grain**

N° de bécher	C <sub>0</sub> (mg/l)	Masse de charbon actif en poudre (mg)	Absorbance (A)	Concentration résiduelle C <sub>r</sub> (mg/l)	Rendement (%)
0	25	0		25	0
1	25	10	1.617	13.183	47.26
2	25	30	1.537	12.456	50.17
3	25	40	1.511	12.299	50.80
4	25	50	1.344	10.707	57.17
5	25	100	1.288	10.192	59.23

**Tableau II.4 : Rendement d'élimination du beau de méthylène sur les différents adsorbants**

Les adsorbants	Dose optimale (mg)	(A)	C <sub>r</sub> (mg/l)	Rendement (%)
Bentonite brute	50	1.150	8.939	64.25
Charbon actif en poudre	100	1.055	8.075	67.70
Charbon actif en grain	100	1.288	10.192	59.23

**Tableau II.5 : Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps sur différents adsorbants testés**

Temps de contact (min)	Rendements(%) Sur charbon actif en poudre	Rendements(%) Sur bentonite	Rendements(%) Sur charbon actif en grain
0	0	0	0
10	51,75	48,08	44,54
15	59,02	57,72	49,71
30	62,99	62,38	50,1
45	66,12	65,39	55,76
60	67,7	65,94	59,23
90	67,71	65,96	59,24

**Tableau II.6 : Résultats pour le tracé des isothermes pour la bentonite brute mostaghanem**

N°	C <sub>0</sub> (mg/l)	Masse de bentonite (mg)	(A)	C <sub>r</sub> (mg/l)	X (mg/l)	X/m (mg/g)	Log C	Log X/m	m/X (g/mg)	1/C <sub>r</sub> (1/mg)
1	25	10	1.59436	12.976	12.024	1202.4	1.08	3.08	0.8316*10 <sup>-3</sup>	0.077
2	25	30	1.4089	11.290	13.71	457	1.052	2.659	2.188*10 <sup>-3</sup>	0.088
3	25	40	1.22861	9.651	15.349	383.72	0.984	2.584	2.606*10 <sup>-3</sup>	0.103
4	25	50	1.06207	8.937	16.063	321.26	0.951	2.506	3.112*10 <sup>-3</sup>	0.111
5	25	100	1.21057	9.487	15.513	155.13	0.977	2.190	6.446*10 <sup>-3</sup>	0.105

**Tableau II.7 : Résultats pour le tracé des isothermes du charbon actif en poudre**

N°	C <sub>0</sub> (mg/l)	Masse de charbon actif (mg)	(A)	C <sub>r</sub> (mg/l)	X (mg/l)	X/m (mg/g)	Log C <sub>r</sub>	Log X/m	m/X (g/mg)	1/C <sub>r</sub> (1/mg)
1	25	10	1.426	11.447	13.553	1355.3	1.0586	3.1320	0.7378*10 <sup>-3</sup>	0.0873
2	25	30	1.398	11.194	13.806	460.20	1.0489	2.6629	2.172*10 <sup>-3</sup>	0.0893
3	25	40	1.279	10.113	14.887	372.17	1.0048	2.5707	2.686*10 <sup>-3</sup>	0.0988
4	25	50	1.105	8.529	16.471	329.24	0.9308	2.5175	3.037*10 <sup>-3</sup>	0.1172
5	25	100	1.065	8.075	16.925	169.25	0.9071	2.2285	5.908*10 <sup>-3</sup>	0.1238

Tableau II.8 : Résultats pour le tracé des isothermes pour le charbon actif en grain

N°	C <sub>0</sub> (mg/l)	Masse de actif en grain (mg)	(A)	C <sub>r</sub> (mg/l)	X (mg/l)	X/m (mg/g)	Log C <sub>r</sub>	Log X/m	m/X (g/mg)	1/C <sub>r</sub> (1/mg)
1	25	10	1.617	13.183	11.181	1118.1	1.12	3.0484	0.894*10 <sup>-3</sup>	0.0757
2	25	30	1.537	12.456	12.544	418.13	1.095	2.6213	2.391*10 <sup>-3</sup>	0.0802
3	25	40	1.511	12.299	12.701	317.52	1.089	2.5017	3.149*10 <sup>-3</sup>	0.0813
4	25	50	1.344	10.707	14.293	285.86	1.029	2.456	3.498*10 <sup>-3</sup>	0.0933
5	25	100	1.288	10.192	14.808	148.08	1.008	2.170	6.753*10 <sup>-3</sup>	0.0981

Tableau II.9: influence de la concentration initiale sur l'élimination du colorant (bleu de méthylène ) sur charbon actif en poudre avec une dose optimale de 100 mg

C <sub>0</sub> (mg/l)	10min	15min	30min	45min	60min	90min
10	34.50	42.30	46.14	48.05	50.70	50.70
20	47.30	49.50	52.15	56.50	58.14	58.14
25	51.75	59.02	62.48	66.12	67.70	67.71
40	60.25	66.20	69.50	72.80	75.30	82.50
50	68.90	72.50	77.80	80.15	82.50	82.50

Références bibliographiques

- [1] **Batzias F.A. et D.K. Sidiras, (2007)**. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208- 1217.
- [2] **Ghosh D. et K.G. Bhattach aryya (2002)**. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295- 300.
- [3] **Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Ts eng (1997)**. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525- 531.
- [4] **Robinson T., G. McMull an, R. March ant et P. Nigam (2001)**. Remediation of dyes in textile effluent: 388 *Adsorption du bleu de méthylène*  
a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.
- [5] **Roul ia M. et A.A. Vass iliadis (2005)**. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44.
- [6] **Tan I.A.W, B.H. Hameed et A.L. Ahmad (2007)**. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 127, 111-119.
- [7] **Degrémont. Memento**, Technique de l'eau. Huitième Edition, Degrémont, France (1978).
- [8] (M.I.G.A., 1996)
- [9] **Dégremont. Memento .** *Technique de l'eau*. 7<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris (France). (1984).
- [10] **WIKIPEDIA 2011**, Industrie textile, valable sur le site Internet : <http://fr.wikipedia.org>
- [11] **Flandrin-M Bletty**, Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès (1976)
- [12] **I .Brossard**, Technologie des Textiles. Edition Dunod, Paris. (1997)
- [13] **F.Meinck**. *Eaux résiduaires industrielles*. Edition Massons (1977).
- [14] **M.M. Higarashi, W.F. Jardim**, Catal. Today 76 (2002) 201-207.
- [15] **K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, J. Photochem.** Photobiol. A: Chem. 156 (2003) 273-282.
- [16] **K.I. Suzuki**, in: Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, **D.F. Ollis** and **H. Al-Ekabi** Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993, 421-434.
- [17] **C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt**, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 141 (2001) 47-56
- [18] **H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany**, Adsorp. Sci. Technol. 12 (1995) 139- 149.
- [19] **I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann**, J. hotochem. Photobiol. A: Chem. 168 (2004) 23-30.

- [20] **J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet**, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 141 (1995) 47-56
- [21] **A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech**, Appl. Catal. B: Environ. 30 (2001) 359-373.
- [22] **T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira**, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 149 (2002) 147-154.
- [23] **M. Capon, V. Courilleu, C. Valette**, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [24] **U. Pagga, D. Brown**, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [25] **L.Zhenwang, L.Zhenluc, L.Jranjan**. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15<sup>th</sup> world conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome
- [26] **M. Dore**. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Edition 1989 Paris
- [27] **G.Simont**. *Guide des techniques de l'ennoblissement textile*. Chapitre 11, édition industrie textile 1982.
- [28] **J.Griffiths**. *Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction*. In: *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [29] **H. Zollinger**. *Color Chemistry – syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publications, New York, N.Y (1991).
- [30] **R. Perrin., J.P. Scharef**. *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.
- [31] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [32] **C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt**, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001),87-92.
- [33] **M. Stolte, M. Vieth**, Acta Endosc. 31 (2) (2001)125–130.
- [34] **C.F.I. Jabs, H.P. Drutz**, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [35] **S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs**, Pharmacol. Rev. 43(1991) ;109–142.
- [36] **A. Colin**. *Chimie organique*. Tome 2 éditions paris. (1970).
- [37] **E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel**, Cancer Res. 39(1979). 4412-4417.
- [38] **N. Rosenberg, X. Rousselin**. *Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs*. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. 1988
- [39] **M. Hedyatullah**. *Les colorants synthétiques*. 4<sup>ème</sup> trimestre, 1<sup>ère</sup> édition, 1976.
- [40] **F.P.Vandeseer**, Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas (2002).

- [41] **R. Perrin., J.P. Scharef.** *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris, **1995**.
- [42] **T.R. Wallace.** Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Thèse MASTER de genie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (**2001**).
- [43] **D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Lévy, V.I. Parvulescu,** *Appl. Catal. B : Environ.*, **2000**, 25, 83.
- [44] **D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber,** *Appl. Surf. Sci.* 167 (**2000**) 51-58.
- [45] **C.A. Costa, A.E. Rodrigues,** Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface. Ed., Elsevier Sci. Publisher Compa. Amestrdam. (**1982**)
- [46] **G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, J. Colloid. Interf. Sci.** 187 (**1997**) 338-343.
- [47] **C. Namasivayam, K. Thamaraiselvi, R.J. Yamun,** *Pest. Sci.* 41 (**1994**) 7-12.
- [48] **A.K. Bhattachary, C. Venkobacharc, J. Environ. Eng.** 110 (1982) 110-115.
- [49] **A.H. Mollah, C.W. Robinson,** *Water Res.* 30 (**1996**) 2901-2906.
- [50] **A.K. Singh, D.P. Singh, K.K. Panaday, V.N. Singh, J. Chem. Technol. Biotechnol.** 42 (**1988**) 39-45.
- [51] **G.P. Yang, Y.H. Zhao, X.L. Lu, X.C. Gao.** *Colloid. Surf. A* 264 (**2005**) 179–186
- [52] **C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, J. Chem. Soc. XI** (**1960**) 3973-3993.
- [53] **I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 168 (**2004**) 23-30.
- [54] **H. Chun, W. Yizhong T. Hongxiao,** *Chemosphere* 41 (**2000**) 1205-1209.
- [55] **C. Hu, Y. Tang, J. C. Yu, P. K. Wong,** *Appl. Catal. B-Environ.* 40 (**2003**) 131-140.
- [56] **J. Bandara, J.A. Mielczarski, J. Kiwi,** *Langmuir* 15 (**1999**) 7670-7679.
- [57] **H. Yoshida, A. Okamoto, T. Kataoka,** *Chem. Eng. Sci.* 48 (**1993**) 2267–2272.
- [58] **S.M. Venkat, D.M. Indra, C.S. Vimal,** *Dyes and Pigments.* 73 (**2007**) 269–278.
- [59] **K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh,** *Water Air Soil Pollut.* 27 (**1986**) 287–296.
- [60] **S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A.R. Fernandez-Alba, A. Aguera, A. Rodriguez,** *Catal. Today* 76 (**2002**) 209-220.
- [61] **J. Blanco, S. Malato, P. Fernandez, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J.C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J.F. Mendes, C.M. Rangel,** *Sol. Energy* 67 (**2000**) 317.
- [62] **U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, A. Varma,** *Chem. Phys. Lett.* 205 (**1993**) 55.
- [63] **J.C. Yu, W. Ho, J. Lin, H. Yip, P.K. Wong,** *Environ. Sci. Technol.* 37 (**2003**) 2296.
- [64] **N.N. Lichtin, M. Avudathai, E. Berman, J. Dong,** *Res. Chem. Interm.* 20 (**1994**) 755.
- [65] **S.A. Larson, J.A. Widegren, J.L. Falconer,** *J. Catal.* 157 (**1995**) 611

- [66] D.Y. Goswami, D.M. Trivedi, S.S. Block, J. Sol. Energy Eng. 119 (1997) 92
- [67] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J-M. Herrmann, J. photochem. Photobio. A: Chem. 158 (2003) 27-36.
- [68] C. Guillard, J. Disdier, J.M. Herrmann, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato J. Blanco, Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (madrid) (2002) 59-66.
- [69] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J-M. Herrmann, Appl. Catal. B: Environ. 46 (2003) 319-332.
- [70] R. Mathew, S.U. Khan, J. Agric. Food Chem. 44 (1996) 3996-4000.
- [71] A.E. Kinkennon, D.B. Green, B. Hutchinson, Chemosphere 31 (1995) 3663-3671.
- [72] A.C. Gerecke, S. Canonica S.R. Muller, M. Scharer, R.P. Schwarzenbach, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 3915-3923.
- [73] A. Farran, S. Ruiz, J. Chromatog. A. 1024 (2004) 267-274.
- [74] J-M. Herrmann, C. Guillard, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. C.R. Acad. Sci. Paris, série IIc, Chimie/Chemistry 3 (2000) 417-422.
- [75] K. Macounova, J. Urban, H. Krysova, J. Jirkovsky, J. Ludvik, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 140 (2001) 93-98.
- [76] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [77] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « Précis de médecine du travail ». 5<sup>ème</sup> Edition Masson, 1987, 838-845.
- [78] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10.
- [79] L. Hansser, « Tartrazine on trial ». Fd. Chem. Toxicol. 22, 1984, 1019-1026.
- [80] T. Norseth, « The carcinogenicity of chromium ». Environ. Health prespect, 15, 1981, 255- 270.
- [81] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, « Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon ». Langmuir, 15, 1985, 5997-6003.
- [82] G. Bringmann, R. Kuhn, Ges. Ing, 80, 1959, 115-120.
- [83] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, « Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II ». J. Water Wood Research.10, 1978, 926-935.
- [84] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, Chem. Ind, 12, 1957, 523.
- [85] H.J. Bandt, Dische. Fisch. Ztg. 4, 1957, 170-171.
- [86] Easton J.R., The dye maker's view, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper,

Editor. **1995**, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.

[87] **F. Ramade** , « *Dictionnaire encyclopédique des pollutions* ». Editions Ediscience International, Paris, **2000**, 110.

[88] **Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D.**, Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (**1997**) 173-180.

[89] **Ramakrishna K.R., Viraraghavan T.**, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.*36 (**1997**) 189-196.

[90] **McKay G., Ramprasad G., Mowli P.**, Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 (**1987**) 375-377.

[91] **Taylor J.S., Jacobs E.P.** *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, **1996**, pp. 9.1-9.70.

[92] **Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E.**, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (**1990**) 257-277.

[93] **Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse**, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 (**2003**) 3733-3738.

[94] **Anselme C., Jacobs E.P.**, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, **1996**, pp. 401-1087.

[95] **Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C.**, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (**2000**) 352-358.

[96] **Lauwerys R.** *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 3e édition, Masson, Paris. (**1990**).

[97] **W.J. Weber, B.M. Vanvliet**, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.

[98] **Krupka. KM.,.** Understanding variation in partition coefficient, kd, Values. Environmental protection Agency. (**1999**).

[99] **AFNOR**, *Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols*. Paris-La Défense, sept **1988**.

[100] **HMF. Freundlich**, «*Over the adsorption in solution*», *J. Physical. Chem.* 57, **1906**, 385- 471.

[101] **I. Langmuir**, «*The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*», *J. Am. Chem. Soc.* 40, **1918**, 1361-1403.

- [102] **A.Chauvel, G.Monnier**, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des
- [103] **Abdelouahab C., Ait Amar H.**, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int. Sci de l'Eau*, **1987**, vol 3, 33-40.
- [104] **B Nabile.**, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, (**2007**).
- [105] **Seghairi. Nora.**, (**1989**). Possibilité de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister, Université Med Khider Biskra.
- [106]**Gupta V.K., A. Mittal et V. Gajb e (2005)**. Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 284, 89- 98.
- [107]**Tsai W.T., H.C. Hsu , T.Yi Su, K.Yu Lin, C. Ming Lin et T.H. Dai (2007)**. The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *J. Hazard. Mater.*, 147, 1056-1062.
- [108]**Kacha. S, Kacimi. S et Bauchikhi. B, (1997)**. Traitement des eaux résiduaires textiles et urbaines par la combinaison bentonite- polyhydroxy aluminium, Colloque Maghrébin COMHYD, 211, 219.
- [109]**Asmaa Bennani Karim, Badia Mounir, Mohsine Hachkar, Mina Bakasse et Abdelghani Yaacoubi,( 2010)**. Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi ». *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 23, n° 4, p. 375-388.
- [110] **Seghairi. Nora.**, (**2007**). Pouvoir adsorbant de bentonites brutes et activées vis- à- vis de polluants organiques aromatiques des eaux- Comparaison avec différents adsorbants, Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra
- [111] **Karagozogl u B., M. Tasd emir, E. Demirbas et M. Kobya (2007)**. The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon : Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 147, 297- 306.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène, colorant cationique utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon actif en grain et la bentonite). Les essais d'adsorption ont montré que l'équilibre s'établit au bout de 60 minutes. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : Masse d'adsorbant et concentration initiale en colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu de méthylène est meilleure sur le charbon actif en poudre. La capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La capacité maximale d'adsorption du charbon est de 333.33 mg/g, celle de la bentonite est de 250.00 mg/g. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée.

## ملخص

ويركز هذا العمل على دراسة امتزاز صبغة زرقاء الميثيلين، صبغ الموجبة المستخدمة في صباغة القطن والخشب والحريير على الممتزازات مختلفة (مسحوق الكربون المنشط، والحبيبية الكربون المنشط والبنتونيت). وأظهرت الاختبارات الامتزاز أن يتم تأسيس توازن في الدقيقة 60. وقد تم تحليل المعلمات التجريبية المختلفة: كتلة مكثف وتركيز الصبغة الأولية. وقد أظهرت النتائج التجريبية أن امتزاز صبغة زرقاء الميثيلين هو أفضل على مسحوق الكربون المنشط. تم تحديد سعة الامتزاز قدرة الامتصاص دراسة حركية امتزاز. الأقصى للكربون هو 333.33 ملغ / غ، والبنتونيت هو من 250.00 ملغ / غ. تم الميثيلين الأزرق