

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : HYDRAULIQUE

N° :



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIES

FILIERE : HYDRAULIQUE

OPTION : RESSOURCES HYDRAULIQUES

**Mémoire présenté pour l'obtention
du diplôme de Master Académique**

Par: Bouahcida Khadidja

et

Boubaaya Madiha

Intitulé

**Elimination de la pollution industrielle de textile par
adsorption**

Soutenu devant le jury composé de:

Dougha Mostefa	Université de M'sila	Président
Merzouk Belkacem	Université de M'sila	Rapporteur
Guemache Abderezak	Université de M'sila	Co-Rapporteur
Temim Djamel	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019 /2020

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant pour tout le courage et la force qu'il nous a donnés pour achever ce travail.

Nos remerciements spéciaux vont à notre encadreur, Monsieur le Professeur Belkacem Merzouk pour son énorme contribution et orientation dans la réalisation de ce mémoire de fin d'études, et de nous avoir guidés pas à pas dans notre travail, pour sa gentillesse et ses conseils.

Nous exprimons également notre gratitude à Notre Co-encadreur, le Docteur Abderezak Guemache pour sa participation dans ce travail.

Nous voulons également exprimer toute notre gratitude aux membres de jury qui nous feront l'honneur de juger ce travail, et à tout le corps enseignant et administratif du Département d'Hydraulique de l'université de M'sila.

Nous adressons nos remerciements également à tout le personnel des laboratoires d'hydraulique et de Chimie, et tout le personnel du laboratoire de traitement des eaux d'Ain zada « BBA » avec qui nous avons eu le plaisir de travailler.

Enfin, Merci à tous ceux et celles qui, de près ou de loin, ont participé directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents qui sont la lumière de ma vie,
Qui ont tant souffert et se sont sacrifiés pour que je sois
heureuse.*

Pour leurs conseils, et leurs encouragements.

A mes chères sœurs et mes chers frères.

A toute la famille « Boubaaya ».

A Tous mes amis (es) sans exception.

*A Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans ma
formation.*

Boubaaya Madiha

Dédicace

A mon père, que Dieu le protège et prenne soin de lui. Il peut être fier et trouve ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations afin de réussir dans mes études et à avancer dans la vie.

A ma mère, que DIEU la protège, qui a été le secret de ma patience et la poursuite de mes études, et qui a œuvré pour ma réussite.

*A mes chers neveux (Ilyes, Tayme, lyed), à mes chères nièces (Farah, Tina, Miryame) qui m'ont donné le sens du Bonheur.
Que DIEU les protège.*

A tous ceux qui m'aident et me conseillent.

A mes chères amies.

A ceux qui m'aiment.

Bouahcida Khadidja

Résumé

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de l'élimination des colorants textiles en les adsorbant sur l'argile brute et le charbon actif.

Différents paramètres expérimentaux, tels que, le pH, la masse d'adsorbant et la concentration du colorant ont été analysés. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'argile brute et le charbon actif dépend du pH de la solution et de la concentration du colorant.

La capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. Le modèle de Langmuir est mieux adapté que celui de Freundlich pour obtenir un rendement élevé.

L'utilisation du charbon actif et de l'argile brute est efficace pour adsorber les colorants et lutter contre la pollution de l'eau.

L'application des deux modèles d'adsorption sur l'élimination du Rouge nylosan par EC a montré que les résultats étaient en bon accord avec les données expérimentales, et ce pour toutes les concentrations initiales étudiées.

***Mots clés:** Adsorption, Bleu de Méthylène, Rouge nylosan, Argile brute, charbon actif, Pollution.*

.....

Abstract

The objective of this study is to test the efficiency of the removal of textile dyes by adsorbing them on raw clay and activated carbon.

Different experimental parameters, such as, pH, adsorbent mass and dye concentration were analyzed. Experimental results showed that the adsorption of methylene blue dye on raw clay and activated carbon depends on the pH of the solution and the concentration of the dye.

The adsorption capacity was determined using Langmuir and Freundlich isotherms. Langmuir's model is better suited than Freundlich's for high efficiency.

The use of activated carbon and raw clay is effective in adsorbing dyes and control of water pollution.

The application of the two adsorption models on the elimination of the Red nylosan by EC showed that the results were in good agreement with the experimental data, for all the initial concentrations studied.

***Keywords:** Adsorption, Methylene Blue, Red Nylosan, Raw clay, Activated carbon, Pollution.*

Liste des tableaux

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes	09
Tableau I.2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	16
Tableau I.3: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	20
Tableau II.1: Distinction entre l'adsorption physique et chimique	22
Tableau II.2: Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption	26
Tableau III.1: Caractéristiques des adsorbants utilisés dans l'industrie	35
Tableau III.2: Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques	41
Tableau III.3 : composition chimique, paramètres cristallographiques et symétrie pour les argiles anioniques d'un certain HT	43
Tableau III.4: pH de formation de certaines matrices HDL	45
Tableau IV.1: Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia)	61
Tableau IV.2 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du BM	63
Tableau IV.3: valeur de λ_{\max} de l'adsorbat	64
Tableau IV.4: Les valeurs d'étalonnages du BM.....	65
Tableau V.1 : Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir et de Freundlich	75
Tableau V.2: Les paramètres d'isothermes d'adsorption du Rouge nylosan sur l'aluminium	77

Liste des figures

Listes des figures

Figure I.1 : Sources de pollution industrielle	04
Figure I.2 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	21
Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	23
Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	24
Figure III.1 : Charbon actif en grain (CAG)	32
Figure III.2 : Charbon actif en tissu (CAT)	32
Figure III.3 : Charbon actif en poudre (CAP)	33
Figure III.4 : Représentation schématique des différents types de pores.....	33
Figure III.5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	34
Figure III.6 : Structure générale des phyllo silicates	37
Figure III.7 : Représentation des tétraèdres du silicium et des octaèdres d'Al ou de Mg, ainsi que de leur agencement en couches	37
Figure III.8 : Modèle structural de la kaolinite selon Calvet	39
Figure III.9 : Vue isométrique de la structure atomique de la montmorillonite	39
Figure III.10 : Rôle des argiles dans l'environnement	42
Figure III.11 : Présentation générale des HDL	44
Figure III.12 : Méthodes usuelles de synthèse des HDL	46
Figure III.13 : La Zéolithe	47
Figure III.14 : Tétraèdre (SiO ₄) ⁴⁻	48
Figure III.15 : Structure d'une zéolithe	48
Figure III.16 : Projection de la structure de la mordénite sur le plan	50
Figure III.17 : Représentation de la structure de la mordénite	51
Figure IV.1 : Spectre IR de l'argile brute	61
Figure IV.2 : Diffractogramme de l'argile brute (bentonite)	62
Figure IV.3 : flacon de bleu de méthylène	62
Figure IV.4 : Longueur d'absorbance (λ_{\max}) du colorant Bleu de Méthylène	63
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène	64
Figure IV.6 : Formule développée du Rouge Nylosan	65
Figure IV.7 : Spectre d'absorption UV-visible du colorant étudié	65
Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage du colorant au maximum d'absorption	66
Figure IV.9 : Microprocesseur pH-Mètre "Hanna pH 210"	66

Figure IV.10 : Conductimètre "Hanna EC214"	67
Figure IV.11 : Turbidimètre "Hanna HI88703"	68
Figure IV.12 : Dispositif représentant le spectrophotomètre utilisé	68
Figure V.1 : Effet de la masse du solide sur la concentration à l'équilibre	70
Figure V.2 : Effet de la concentration initiale	71
Figure V.3 : Taux de décoloration de BM sur l'argile brute et charbon activé	72
Figure V.4 : Effet du pH sur la décoloration de BM	73
Figure V.5 :L'influence du temps sur l'élimination de BM	73
Figure V.6 : Isotherme d'adsorption modèle de Freundlich	75
Figure V.7 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir	76
Figure V.8 : Evolution du taux d'élimination du colorant pour différentes concentrations initiales	76
Figure V.9 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir : $C_0 = 50$ mg/L	77
Figure V.10 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich : $C_0 = 50$ mg/L	78
Figure V.11 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir	78
Figure V.12 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich	79

Sommaire

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale 01

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : La pollution industrielle de textile

I.1. Introduction 03

I.2. La pollution industrielle 04

 I.2.1. Sources de pollution industrielle 04

 I.2.2. Les différents types de pollution industrielle 05

 I.2.3. L'impact négatif des industries sur le milieu naturel et les mesures de sauvegarde 05

I.3. Les colorants 08

 I.3.1. Généralités sur les colorants 08

 I.3.2. Définition d'un colorant 08

 I.3.3. Structure chimique des colorants 08

 I.3.4. Classification des colorants 09

 I.3.5. Application des colorants 13

 I.3.6. Toxicité et impact environnemental 14

 I.3.7. Le danger des rejets textiles 16

 I.3.8. Méthodes de traitement des colorants 18

I.4. Conclusion 21

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II.1. L'adsorption 22

II.2. Types d'adsorption 22

 II.2.1. L'adsorption chimique (chimisorption) 22

 II.2.2. L'adsorption physique (physisorption) 22

II.3. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant 23

II.4. Description du mécanisme d'adsorption	23
II.5. Les paramètres influençant l'adsorption	24
II.6. Les classifications des isothermes d'adsorption	24
II.6.1. Classe L	24
II.6.2. Classe S	25
II.6.3. Classe H	25
II.6.4. Classe C	25
II.7. Modèles d'isothermes	25
II.7.1. Isotherme de Langmuir	26
II.7.2. Modèle de Freundlich	27
II.7.3. Modèle d'Elovich	27
II.8. Cinétique d'adsorption	28
II.8.1. Cinétique du premier ordre	28
II.8.2. Cinétique du second ordre	28
II.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	29
II.9. Conclusion	29

Chapitre III: Les adsorbants

III.1. Le charbon actif	30
III.1.1. Introduction	30
III.1.2. Définition	30
III.1.3. Propriétés générales des adsorbants	30
III.1.4. Le charbon actif : Comme adsorbant	31
III.1.5. Origine et fabrication	31
III.1.6. Les caractéristiques du charbon actif	31
III.1.7. Les différentes formes du charbon actif	32
III.1.8. Les propriétés des adsorbants	33
III.1.9. Utilisations du charbon actif	34
III.1.10. Principaux types d'adsorbants	35
III.2. L'argile	36
III.2.1. Introduction	36

III.2.2. Historique	36
III.2.3. Les minéraux argileux	36
III.2.4. Origine des argiles	38
III.2.5. Familles des argiles	38
III.2.6. Classification des argiles	40
III.2.7. Propriétés des argiles	40
III.2.8. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement	41
III.2.9. Hydroxyde double lamellaire (HDL)	42
III.3. Les zéolithes	47
III.3.1. Présentation des zéolithes	47
III.3.2. La mordénite.....	49
III.4. Conclusion	54
Références bibliographiques	55

Partie II : Matériel, méthodes et résultats

Chapitre IV : Matériel et méthodes

IV.1. Introduction.....	60
IV.2.Caractéristiques spectrales des adsorbants utilisés.....	60
IV.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier(FTIR)	60
IV.2.2. Diffraction des rayons X	61
IV.3.Caractéristiques physico-chimiques du BM	62
IV.4.Etalonnage de la solution	63
IV.5. Caractéristiques du colorant Rouge Nylosan.....	64
IV.5.1. Spectre d'absorption en UV-visible	65
IV.5.2. Courbe d'étalonnage du RN	66
IV.6. Suivi des paramètres en ligne	66
IV.7. L'analyse chimique	67
IV.7.1. Mesure de la turbidité	67
IV.7.2. Mesure de l'absorbance	68

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Introduction	69
V.2. Analyse d'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile brute	69
V.2.1. Cinétique d'adsorption	69
V.2.2. Effet de la masse de l'adsorbant	70
V.2.3. Effet de la concentration initiale du colorant	71
V.2.4. Etude cinétique d'adsorption de BM en phase solide	71
V.2.5. Effet du pH	72
V.2.6. Influence du temps de contact	73
V.3. Modèles cinétiques d'adsorption	74
V.4. Etudes cinétiques d'adsorption du Rouge nylosan par électrocoagulation	76
V.4.1. Isothermes de Langmuir et de Freundlich	77
V.4.2. Effet de la concentration initiale du colorant	78
V.5. Conclusion partielle	79
Références bibliographiques	80
Conclusion générale	81

Introduction générale

Introduction générale

Les industries du textile rejettent des quantités importantes d'effluents colorés, fortement chargés en DCO (Demande Chimique en Oxygène). L'épuration de ces effluents industriels nécessite un prétraitement avant d'être acheminés vers une station de traitement biologique classique. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux.

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter, car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rendent plus stables et difficiles à être biodégradés. Ces colorants peuvent constituer un danger pour notre santé et des nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place une et/ou plusieurs techniques de traitement adaptées afin de minimiser leurs impacts sur le milieu récepteur.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués, tels que, la coagulation-floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... etc.

La technique d'adsorption a retenu notre attention, car elle est considérée comme la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, vu son efficacité et sa simplicité dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...).

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif principal l'élimination de la pollution industrielle de textile par adsorption en utilisant une argile brute et le charbon actif.

Cette étude est constituée de deux parties :

La première partie est une étude bibliographique, elle est subdivisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre décrit la pollution industrielle, les colorants et les rejets de textile.
- Le deuxième chapitre est dédié à la description du phénomène d'adsorption.
- le troisième chapitre est consacré aux adsorbants.

La deuxième partie "Matériels, méthodes et résultats" est organisée au tour de deux chapitres :

- Le quatrième chapitre décrit l'appareillage, les produits, le matériel utilisés ainsi que les méthodes de caractérisation des adsorbants, et le protocole expérimental.
- Le dernier chapitre est dédié à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et propose des perspectives de recherche, puisque l'ampleur du sujet mérite encore bien d'autres développements.

Partie I :
Synthèse bibliographique

Chapitre I

La pollution industrielle de textile

Chapitre I : La pollution industrielle de textile

I.1. Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve).

Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, est rejetée lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de dépollution satisfaisant les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées [1].

I.2. La pollution industrielle

La pollution industrielle désigne la part de la pollution de l'environnement directement induite par l'industrie quand elle introduit des altéragènes biologiques, physiques (dont radiations telles que la radioactivité ou dans la lumière artificielle quand elle perturbe l'environnement nocturne), chimiques ou organiques, affectant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème.

Cette pollution correspond à une contamination plus ou moins durable (selon le type de polluant, dégradable, biodégradable ou non -biodégradable) des compartiments des écosystèmes que sont

l'air, eau, sol ou le réseau trophique ou de l'être humain. Elle se quantifie souvent par rapport à un *seuil* ou à une *norme*, mais il faudrait aussi tenir compte des synergies entre polluants. Les sites et sol industriels (friches industrielles le cas échéant) sont sources de contamination qui peuvent s'étendre ou se modifier via une diffusion passive dans l'environnement ou via le réseau trophique (chaîne alimentaire ; par la bioconcentration ou bioturbation et métabolisation notamment) [2].

I.2.1. Sources de pollution industrielle

On trouve quatre sources principales (Fig. I.1)

Fumées : les fumées rejetées par les usines contiennent des gaz acides toxiques qui retombent avec la pluie (ex: SO₂, oxyde de soufre). On parle alors de pluies acides qui sont néfastes pour la végétation et les êtres vivants. A cela s'ajoutent les émissions de CO₂ (dioxyde de carbone) et de CO (monoxyde de carbone), très toxique [3].

Air : les usines utilisent très fréquemment des systèmes d'aspiration de poussières dans leur process de fabrication. Cet air doit être filtré avant d'être rejeté à l'extérieur, tout comme celui des gaines de ventilation ou de conditionnement sous hautes températures [3].

Eau : une usine qui utilise, puis rejette de l'eau pour son processus doit être équipée d'une station d'épuration (STEP). Un traitement primaire élimine les matières en suspension (ex: résidus de lavage, corps gras, huile), puis un traitement secondaire élimine les matières en solution (ex: produits chimiques, métaux lourds). En réalité, seulement 65% des eaux usées passent en station d'épuration, et le traitement secondaire n'est généralement pas mis en application (bien souvent pour des raisons de coût) [3].



Figure I.1 : Sources de pollution industrielle [3]

Déchets : une usine doit aussi trier ses déchets et favoriser le recyclage (valorisation des déchets). Les déchets contenant des éléments nocifs doivent être récupérés et traités par des sociétés spécialisées (huiles, solvants, acides, piles, composants électroniques,...) [3].

1.2.2. Les différents types de pollution industrielle

Ce sont les petites et les grandes usines qui sont le plus à l'origine des déchets industriels déversés dans la nature, engendrant divers types de pollution. On distingue :

A. La pollution de l'eau et du sol

Cette pollution est provoquée par les rejets dans le sol et dans l'eau de déchets industriels, notamment les produits pétroliers, les eaux usées, les détergents et les déchets radioactifs. Cette forme de pollution nécessite l'usage d'absorbants anti-pollution pour en venir à bout, notamment des absorbants tous liquides, des absorbants produits chimiques ou un kit absorbant d'hydrocarbure [4].

B. La pollution de l'air

Sans parler du monoxyde de carbone qui détruit petit à petit la couche d'ozone, les usines rejettent régulièrement des fumées contenant du gaz toxique, notamment du dioxyde de soufre. Ce gaz est dangereux pour les personnes habitant aux alentours de l'usine, mais également pour l'environnement ; évacués dans l'air, ils retombent sur le sol sous forme de pluie acide. On tente d'en diminuer l'impact en posant des filtres sur les cheminées d'évacuation, ou des pots catalytiques sur les véhicules [4].

C. La pollution acoustique ou sonore

Moins connue, cette pollution existe surtout dans des lieux où l'on trouve beaucoup d'usines industrielles. Elle est causée notamment par le bruit des machines utilisées, des scieries, etc. Cette pollution nuit particulièrement aux habitants autour de la zone où se situent des industries y compris les animaux, particulièrement aux animaux en voie d'extinction à cause des pollutions, de la déforestation et des incendies. La pose de murs ou de panneaux anti-bruit est une solution qui permet de diminuer l'impact des nuisances sonores sur l'environnement immédiat [4].

1.2.3. L'impact négatif des industries sur le milieu naturel et les mesures de sauvegarde

A. L'impact négatif des industries sur les milieux naturels

La pollution industrielle menace l'atmosphère, le sous-sol et les océans ainsi que les espèces qui y vivent. Des catastrophes survenues depuis une trentaine d'années (boues rouges rejetées en

Méditerranée, explosion de la centrale de Tchernobyl en Ukraine, fuites de l'usine de Bhopal, en Inde...) montrent l'étendue du danger. Des pluies acides¹³ dues à l'industrie chimique menacent les forêts allemandes. D'autres produits chimiques empoisonnent les animaux marins jusqu'en Antarctique. Les pluies acides se forment lorsque les oxydes de soufre et d'azote s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique qui sont ensuite transportés très loin de leur source avant d'être précipités par les pluies. La pollution peut également être véhiculée par la neige ou le brouillard, ou encore être précipitée sous forme sèche. En fait, bien que le terme de pluies acides soit utilisé depuis plus d'un siècle, le terme scientifique le plus approprié devrait être dépôt acide, car la forme sèche de ces précipitations est tout aussi néfaste pour l'environnement que leur forme liquide. Le problème des pluies acides trouve son origine dans la révolution industrielle et n'a cessé de croître depuis lors. La gravité de leurs effets est reconnue depuis longtemps dans des contextes régionaux illustrés par les périodes de smog acide dans les zones fortement industrialisées. Toutefois, ce n'est qu'au cours des dernières décennies que l'ampleur des dommages dus aux pluies acides est devenue manifeste. L'Europe du Nord est une région très étendue qui a fait l'objet d'études poussées et où les pluies acides ont affecté les édifices, endommagé les cultures et les forêts et menacé ou réduit la vie dans les lacs d'eau douce. En 1984, par exemple, des rapports sur l'environnement indiquaient que presque la moitié des arbres de la Forêt-Noire avaient été endommagés par les pluies acides. Le Nord-est des États-Unis et l'Est du Canada ont été particulièrement touchés par cette forme de pollution, et des dommages ont été relevés dans d'autres régions du monde. Les différents pays ont du mal à se mettre d'accord pour lutter contre cette pollution [5].

B. Les solutions envisagées

Elles varient selon les époques, les pays et les industries, avec l'évolution des connaissances, les poids des lobbys, les moyens de contrôle...

1. Au niveau mondial

En 1988, dans le cadre de la Convention des Nations unies concernant l'Accord sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (1979), vingt-cinq nations ont ratifié un protocole limitant les émissions d'oxydes d'azote à leur niveau de 1987. En Europe, la convention de 1979 est régie par la Commission économique des Nations unies pour l'Europe. Cette commission a publié en 1985 le premier protocole sur le soufre, qui appelait à une réduction des émissions de soufre de 70 % par rapport à leur niveau de 1980 à 1993.

D'autres protocoles ont été signés par plusieurs pays d'Europe : le protocole sur les oxydes d'azote, le protocole sur les composés organiques volatils de 1991 appelant à la réduction de 70%

des émissions par rapport à 1988 à 1999, ainsi que le second protocole sur le soufre (1994), selon lequel les émissions de soufre doivent être réduites par étapes successives pour atteindre l'objectif de 20% du niveau de 1980 à 2010. Alertés par la communauté scientifique, les décideurs politiques s'engagent, lors du premier Sommet de la Terre, tenu à Rio (Brésil) en 1992, à stabiliser les émissions des gaz à effet de serre entre 1990 et 2000. En 1997, la signature du protocole de Kyoto (Japon) marque une étape importante dans la prévention du changement climatique, puisque la plupart des pays industrialisés s'engagent à réduire de 5,2 % le rejet des six principaux gaz à effet de serre de 2008 à 2012, et ceci par rapport au niveau de 1990.

Cependant, les États-Unis - *premier pollueur de la planète et signataire du protocole sous l'administration Clinton* - ne ratifient pas ce protocole sous l'administration Bush. La France, qui est l'un des principaux pays européens à avoir satisfait la Convention de Rio (avec une réduction de 2 % d'émission entre 1990 et 2000), devra cependant intensifier sa politique énergétique pour respecter l'engagement signé à Kyoto. En juillet 2001, la conférence de Bonn (Allemagne) met en place la partie juridique de la convention et la conférence de Marrakech (Maroc), en novembre 2001, instaure des sanctions pour les pays ne respectant pas les engagements. Afin de respecter les quotas fixés, un système d'échange des droits d'émission doit d'ailleurs être fonctionnel au niveau de l'Union européenne à partir de 2005, instaurant des permis de polluer dans le but de faire payer les pollueurs suivant la formule "*pollueurs payeurs*".

Dans le cadre de ces conventions, des techniques ont été mises au point pour atténuer la pollution atmosphérique. Ainsi, en est-il des filtres industriels: de nombreuses fumées toxiques des usines sont retenues par des filtres, imposés par des lois limitant les taux de rejet dans l'atmosphère. Malheureusement, dans bien des pays, ces rejets de gaz toxiques sont encore trop importants, entraînant de graves pollutions, en particulier les pluies acides responsables de la destruction de forêts. Toutefois des solutions palliatives sont de plus en plus évoquées et sérieusement envisagées. Ainsi des énergies renouvelables et propres (énergie solaire, éolienne...) sont aujourd'hui utilisées à la place des combustibles fossiles. Les biocarburants¹⁴, comme le méthyl tertio-butyl éther (MTBE) et l'éthyltertio-butyl éther (ETBE), à base respectivement de méthanol et d'éthanol, ainsi que l'ester méthylique d'huile de colza ou de tournesol (EMC), sont des carburants à étudier, dans le sens où ils peuvent contribuer à résoudre les problèmes du monde agricole. Malheureusement, ces carburants "verts" sont trois à quatre fois plus coûteux à produire qu'un carburant traditionnel. Leur développement ne pourra être que très limité [5].

I.3. Les colorants

I.3.1. Généralités sur les colorants

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant Jésus-Christ (J.C). Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoludéfidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve). Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [6].

I.3.2. Définition d'un colorant

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante est appelée chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron plus la couleur est intense [6].

I.3.3. Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui

sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant [6].

1.3.3.1. Le groupement chromophore

Il permet une absorption importante de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone [7]. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [6].

1.3.3.2. Le groupement auxochrome

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde dans le domaine du visible est dû dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support [7].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [5]

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

1.3.4. Classification des colorants

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

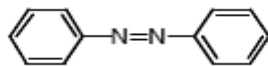
1.3.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature des groupements chromophores.

1. Colorants azoïques

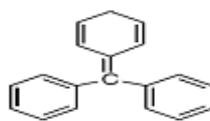
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la

production mondiale de matières colorantes. 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. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [8].



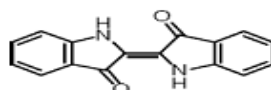
2. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés 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 triphénylméthanés 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 triphénylméthanés 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 marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.



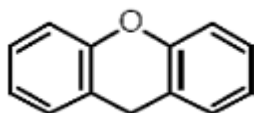
3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [8-10].



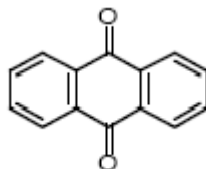
4. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [11-12].



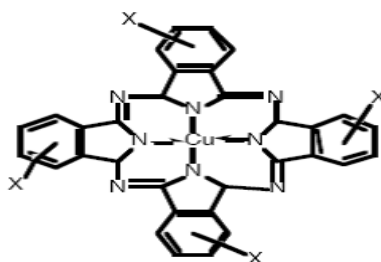
5. Les colorants anthraquinoniques

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 triacétate de cellulose.



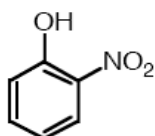
6. Les phtalocyanines

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



7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



1.3.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur 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.

1. Les colorants acides ou anioniques

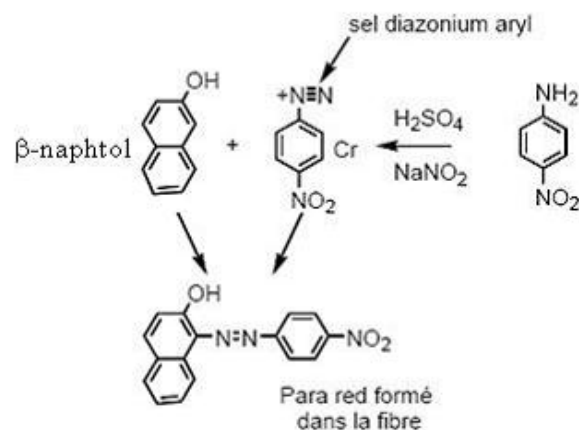
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons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

2. 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.

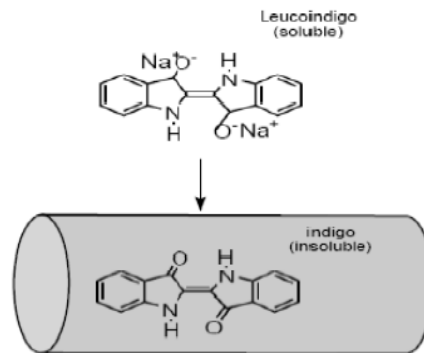
3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

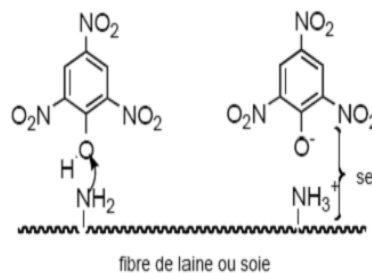


5. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

6. Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



I.3.5. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications [13] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques
- Teinture du cuir et des fourrures
- Teinture du papier et du parchemin

- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments
- Colorants pour l'impression des papiers peints
- Préparation des encres
- Colorations des denrées alimentaires
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

1.3.6. Toxicité et impact environnemental

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

1.3.6.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [14,15]. En effet, des chercheurs, 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 [14]. 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). 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 [15]. 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 [16]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [18]. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes 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 [17]. 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 [15]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [19].

1.3.6.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants dans les rivières peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [20]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions, la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation [21]. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte-Est des U.S.A [22].
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. - la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement [23].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l, respectivement [24].
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [23].
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasy Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [25].

1.3.6.3. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première [26].

A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [27]. La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique, et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Tableau I.2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [28]

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites (anciennes installations)
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0.4	0.5
Matière dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	10	120
Permanganate	-	20	25

1.3.7. Le danger des rejets textiles

1.3.7.1. 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* [29] 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 et 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.*, [30] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-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.

1.3.7.2. Les dangers à long terme

A) La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [31]. 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) Bioaccumulation: 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 [32]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

D) Sous-produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) 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 [33].

1.3.8. Méthodes de traitement des colorants

1.3.8.1. Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [34].

1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [35]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [35,36]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [35,37].

1.3.8.2. Traitements physico-chimiques

1. Coagulation-floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des coagulants-floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants

inorganiques, tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [38,39]. Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [40].

2. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Le charbon actif, est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [41]. 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 [27]. Il est prévu dans le prochain chapitre de présenter d'autres adsorbants naturels, dont l'application est moins onéreuse en l'occurrence les argiles. Une étude bibliographique sur ces biomatériaux ainsi que l'adsorption de colorants seront présentés.

3. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après *Taylor et Jacobs* (1996), parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais selon Calabro 1990, l'osmose inverse reste la plus répandue [42]. La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" . L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation-floculation [27]. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [43].

4. Procédés d'oxydation avancés (POA)

Des méthodes chimiques et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs : *Advanced Oxidation Process*). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles *OH . En effet, le radical *OH ($E^\circ = 2,8$ V/ESH à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77$ V/ESH à 25 °C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07$ V/ESH à 25 °C).

Le tableau I-3 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03$ V/ESH à 25 °C) [44].

Tableau I.3: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [45]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
*OH	2.80
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
HO_2	1.70
MnO_4^-	1.67
ClO_2	1.50
Cl_2	1.36
O_2	1.23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - 10^{10} $mol^{-1}.L.s^{-1}$ [46,47]. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la figure (I.2).

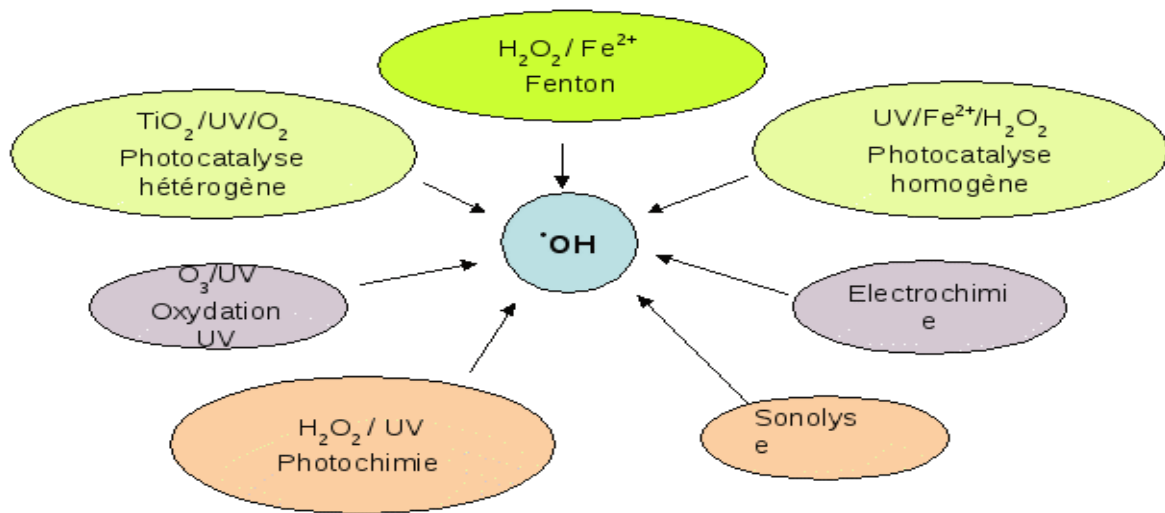


Figure I.2 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique, etc. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des *OH par des composés organiques et/ou inorganiques [48]. Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques.

I.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de montrer l'existence de plusieurs techniques de traitement des effluents industrielles de textile, d'une part, et celle des polluants présents dans les eaux, d'autre part. Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Il est par conséquent indispensable de suivre l'abattement de la DCO de l'eau à traiter et de vérifier que cette dernière s'annule après le processus. Dans ce sens, la majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et certains ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. La mise en œuvre de procédés capables de minéraliser ces colorants s'avère nécessaire. Dans la suite de notre travail, nous allons axer nos essais sur la technique d'adsorption en utilisant le charbon actif et d'autres adsorbants naturels.

Partie I :
Synthèse bibliographique

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II.1. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [49].

II.2. Types d'adsorption

II.2.1. L'adsorption chimique (*chimisorption*)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [50]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [51].

II.2.2. L'adsorption physique (*physisorption*)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [50]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [52]. La physisorption est rapide et réversible.

Tableau II.1: Distinction entre l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ	10Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques: Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouche	Uniquement monocouches

II.3. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus largement répandu pour l'élimination d'un colorant. Elle a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [53,54]. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. Ce processus s'opère en plusieurs étapes. Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant. Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté. Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

II .4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (II.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 [55].

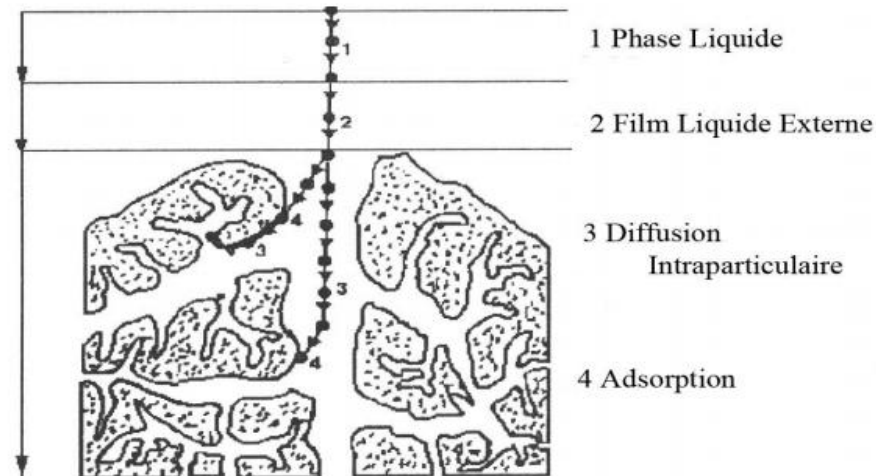


Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [56]

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [57]:

- 1- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers La surface des grains).

- 3- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.5. Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [14].

II.6. Les classifications des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure (II.2) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

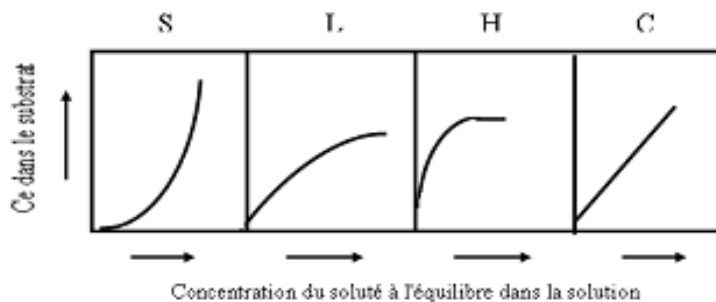


Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption selon *Giles et al.*, [58]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses.

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

II.6.1. Classe L

Les isothermes de classe *L* présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de

l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [58].

II.6.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [58].

II.6.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe *H* est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [58].

II.6.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [58].

II.7. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Les principales lois utilisées sont les suivantes.

II.7.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type *I* en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [59].

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule
- L'adsorption se fait en monocouche
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \dots\dots (II.1)$$

Où:

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

q_{max} : Capacité maximale (ultime) d'adsorption (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir

C_e : Concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse ou liquide (mg/l ou mmole/l).

La linéarisation de l'équation (II.1) nous donnera une droite de pente ($1/q_{max} \cdot K_L$) et d'ordonnée à l'origine ($1/q_{max}$).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \quad \dots\dots (II.2)$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (R_L) et qui est donné par la relation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad \dots\dots (II.3)$$

Où:

C_i : la concentration initiale du colorant en mg/l. La valeur du facteur de séparation (R_L) donne une indication sur le type d'adsorption comme le montre le Tableau suivant.

Tableau II.2: Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption [60,61]

Valeur de R_L	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

II.7.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est la suivante.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \dots\dots\dots (II.4)$$

K_F et $1/n$: constantes de Freundlich ; caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre;

C_e : la concentration de l'adsorbant à l'équilibre d'adsorption.

La transformation linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad \dots\dots\dots (II.5)$$

En traçant $\text{Log}(q_e)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine $(\text{Log } K_F)$.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $(1/n)$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $(1/n)$, on distingue le type des isothermes. On distingue:

- $1/n = 1$: isotherme linéaire de type C.
- $1/n > 1$: isotherme linéaire de type S.
- $1/n < 1$: isotherme linéaire de type L.
- $1/n \ll 1$: isotherme linéaire de type H.

Plus $(1/n)$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [62,63].

II.7.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est basé sur le principe d'une cinétique supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique la formation de multicouche sur la surface de l'adsorbant [64]. L'équation de modèle est donnée par l'expression :

$$q_e \cdot q_m = (k_e \cdot C_e) \exp \left[-\frac{q_e}{q_m} \right] \quad \dots\dots\dots (II.6)$$

k_e : constante d'équilibre d'Elovich

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Ces deux constantes sont déterminées en passant par la forme linéaire de cette équation qui se présente comme suit.

$$\ln \left[\frac{q_e}{C_e} \right] = \ln (k_e \cdot q_m) - \left[\frac{q_e}{q_m} \right] \quad \dots\dots\dots (II.7)$$

II.8. Cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas décrite de manière satisfaisante par les équations. Elle est gouvernée par certain nombre d'étapes qui sont:

- Diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe)
- Diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant (diffusion intra-granulaire)
- Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est pas donc limitée [65].

II.8.1 Cinétique du premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre dont la forme est [66] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_1}{q_e - q_t} \quad \dots\dots\dots (II.8)$$

Où :

q_e et q_t : sont respectivement les quantités de soluté adsorbé (mg/g) à l'équilibre et à l'instant t .

k_1 : est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t à l'instant t (min) est obtenue par la relation suivante:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m \quad \dots\dots\dots (II.9)$$

Avec:

V : volume de la solution (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

C_t : concentration résiduelle à l'instant t (mg/g)

q_t : quantité du produit adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t (mg/g).

II.8.2. Cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [67] :

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (II.10)$$

k_2 : est la constante de vitesse de second ordre (g/mg/min).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant, 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à:

$$1/[q_e - q_t] = [1/q_e] + k_2 \cdot t \quad (II.11)$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéarisée ci-après.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots\dots\dots (II.12)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de $1/[q_e - q_t]$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse k_2 ainsi qu'à q_e théorique [67].

II.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, *Weber et Morris* [68] ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire, décrit par l'équation ci-après.

$$q_t = k_D \cdot t^{1/2} + C \quad \dots\dots\dots (II.13)$$

Avec :

k_D : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

La représentation de q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse k_d et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

II.9. Conclusion

Le procédé d'adsorption est une technique bien connue aujourd'hui. On dispose de nombreux outils pour modéliser avec précision les équilibres isothermes et les transferts de matière, en corps pur et en mélange. L'influence de paramètres opératoires est également intégrable dans les réflexions sur l'utilisation de la technique d'adsorption. L'avenir conduira sans doute au développement de nouveaux adsorbants, encore plus sélectifs, plus facilement régénérables et à moindre coût. La prédiction des propriétés reste un point faible des connaissances actuelles, qui sera sans doute corrigé dans les années futures grâce à l'essor de la modélisation.

Partie I :
Synthèse bibliographique

Chapitre III
Les adsorbants

Chapitre III: Les adsorbants

III.1. Le charbon actif

III.1.1.Introduction

Les charbons actifs sont d'origine végétale, minérale et animale. Ils ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle et agricole de l'homme. Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très élevé et ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz.

III.1.2.Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m²/g, d'où sa grande capacité d'adsorption. La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [69].

III.1.3.Propriétés générales des adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [70]. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g et pouvant atteindre quelques milliers de m²/g[71]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm. Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [72].

III.1.4. Le charbon actif : Comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [73]. Notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [74].

III.1.5. Origine et fabrication

III.1.5.1. Origine

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Pour des recherches spécifiques, on peut avoir recours à des produits carbonisés comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement pur [75].

III.1.5.2. Fabrication

A. Procédé physique

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8h. L'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000°C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72h. Le carbone est consommé par la réaction : $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des "tunnels", ce qui développe la microporosité. [76]

B. Procédé chimique

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc. Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso-porosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement [77].

III.1.6. Les caractéristiques du charbon actif

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...).

Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres est rarement utilisé dans le

domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [78].

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [79], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

III.1.7. Les différentes formes du charbon actif

Plus de 100 types de charbons actifs pour toutes les applications. Nous mentionnons troistypes célèbres[71]:

- Charbon actif en grain (CAG)
- Charbon actif tissu (CAT)
- Charbon actif en poudre (CAP).

III.1.7.1. Les charbons actifs en grain (CAG)

Ce sont des particules de formes irrégulières ayant une taille allant de 0.2 mm à 5 mm.Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



Figure III. 1: Charbon actif en grain (CAG)

III.1.7.2. Les charbons actifs en tissu (CAT)

Le charbon actif est aussi disponible dans des formes spéciales telles qu'étoffes et fibres.



Figure III.2: Charbon actif en tissu (CAT)

III.1.7.3. Les charbons actifs en poudre (CAP)

Pulvérisés avec une taille de moins de 0.18 mm. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.



Figure III.3: Charbon actif en poudre (CAP)

III.1.8. Les propriétés des adsorbants

III.1.8.1. Structure poreuse (Texture)

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide [80]. Ce volume poreux en (cm^3/g) est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Fig. III.4).

Selon la classification I.U.P.A.C. (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), les tailles des pores sont réparties en 3 groupes :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm
- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.



Figure III. 4: Représentation schématique des différents types de pores

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif.

Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption.

III.1.8.2. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (m^2/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules[81].

Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Fig. III.5).

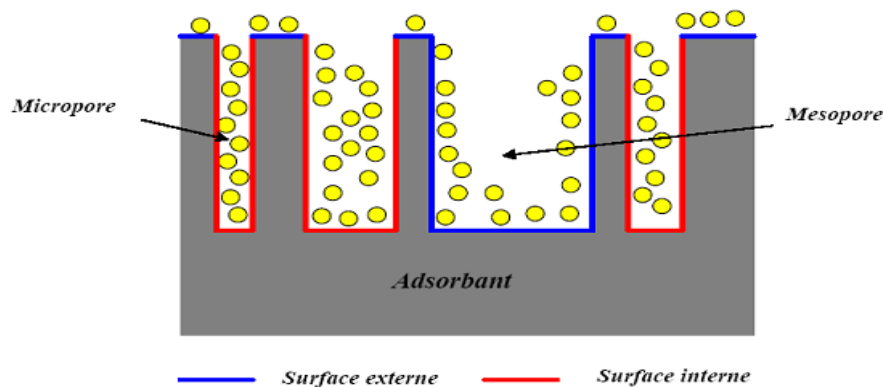


Figure III.5: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches, créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

III.1.9. Utilisations du charbon actif

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme [82].

- Traitement des eaux potables et résiduaires.
- Purification de produits industriels.
- Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.

- Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées.

Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien montrent que :

- Le charbon actif possède une texture idéale pour le développement bactérien.
- Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif, en effet plusieurs sortes de bactéries sont observées, généralement des bactéries ciliées.
- Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries.
- Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries.

III.1.9.1. Utilisation du CAP et du CAG

a- Charbon actif en poudre (CAP)

Le CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm , et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [83].

b- Charbon actif en grain (CAG)

L'utilisation du CAG à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques [84].

III.1.10. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau ci-après.

Tableau III.1: Caractéristiques des adsorbants utilisés dans l'industrie [84]

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithe	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gel de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumine activée	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

III.2. L'argile

III.2.1. Introduction

Le terme argile vient du mot grec "argilo", dont la racine Argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets [85].

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) [86,87]. L'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [87].

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllo silicates hydratés [88], et ubiquistes à la surface de la terre [89]. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en : *i*) Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature. *ii*) Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser.

III.2.2. Historique

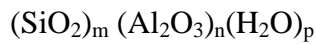
L'argile a été utilisée comme matière première depuis la plus haute antiquité par toutes les civilisations. Les agronomes ont pris conscience de la présence des particules de très petite taille dans la structure de l'argile.

Au début de l'ère chrétienne, l'argile a commencé à apparaître comme un secteur important dans l'industrie mais son utilisation est restée limitée jusqu'au début du XIX^{ème} siècle du fait de leur faible compatibilité avec les procédés industriels.

Les travaux de *Caillère* et *Hénin* en 1960 [89] ont permis une classification logique des argiles selon des critères chimiques et macroscopiques. C'est ce qui a permis simultanément d'étudier d'autres caractéristiques essentielles, telles que, la plasticité et la capacité d'échange cationique de ces matériaux. À l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'application sont multiples et qui en fait l'une des matières premières, couramment utilisées par l'homme.

III.2.3. Les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent essentiellement leurs origine de l'altération chimique de certains minéraux composant les matériaux parents [85] ou la roche [88]. Ils sont composés des particules de formes aplaties et de dimensions très petites qu'on ne peut voir qu'au microscope électronique, les cristaux ressemblent à de minces plaques ou plaquettes. Leurs formule chimique est de la forme suivante [85].



III.2.3.1. Structure cristalline des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont principalement des phyllo-silicates (Fig. III.6). Chaque plan est constitué par les atomes, les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans, les couches correspondent à des combinaisons de feuillets et le cristal est un empilement de plusieurs couches [90].

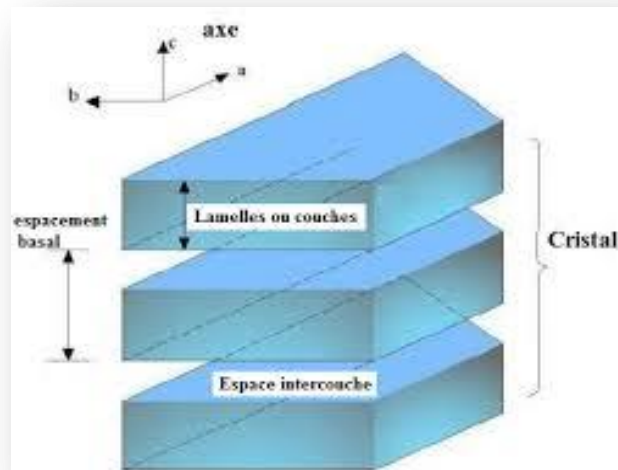


Figure III.6: Structure générale des phyllo silicates [90]

La famille des minéraux argileux regroupe tous les silicates hydratés appartenant au groupe des phyllo-silicates. Sur le plan chimique se sont des phyllo-silicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$, et de couches de tétraèdres SiO_4 (Fig. III.6) reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare deux feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets.

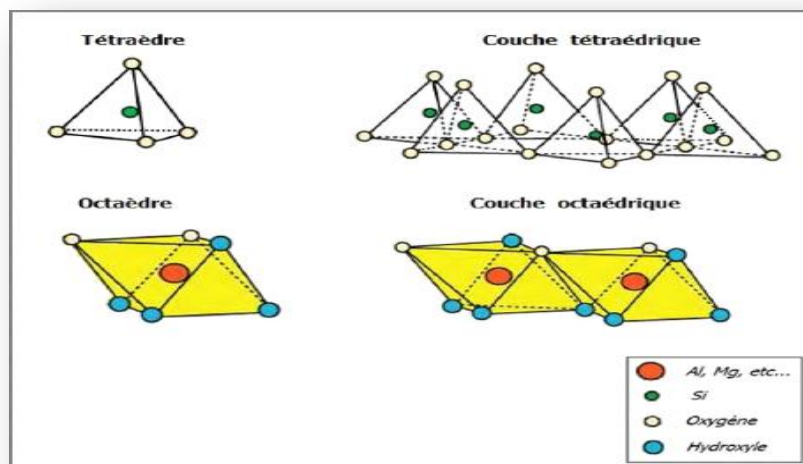


Figure III.7: Représentation des tétraèdres du silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches

III.2.4. Origine des argiles

Les argiles représentent 82% des roches sédimentaires provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs, tels que, feldspath, micas, amphiboles, pyroxène et constituant donc l'essentiel du complexe d'altération.

III.2.4.1. Héritage et altération

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de longues distances (ex: argiles des fonds océaniques).

En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid : l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smaltites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des inter-stratifiés, des illites et chlorites dégradés, de la vermiculite.

III.2.4.2. Néofonnations en milieux confinés

Les argiles fibreuses se forment dans des croûtes calcaires, dans des zones à climat à saison sèche marquée, dans des milieux évaporatiques sur salés: néoformation de sépiolite par concentration des ions par évaporation (bassin lacustre actuel de Sommières, de Ghassoul au Maroc). Certains minéraux argileux se forment en dehors des sols à partir des ions en solution. Néoformation de glauconie (illite ferrifère) dans les vases littorales. Néoformation des "argiles rouges des grands fonds" (smaltites ferrifères provenant des vases calcaires et siliceuses et des cendres volcaniques).

III.2.5. Familles des argiles

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On distingue quatre grandes familles [71].

III.2.5.1. La kaolinite (1/1, $d=7\text{Å}$)

De formule de base $(\text{Al}_2(\text{SiO}_5)(\text{OH})_4)$, la plus pauvre en silice à deux couches[89] ; couche tétraédrique et couche octaédrique. Il est qualifié de *T/O* (*T*: *Tétraédriques* et *O*: *Octaédriques*) ou de type *I/I*. Son épaisseur est d'environ 7 Å (Fig. III.8)[89-92]. Dans le feuillet élémentaire, une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité.

La kaolinite est de couleur blanche neigeée grasse au toucher, savonneuse, plastique.

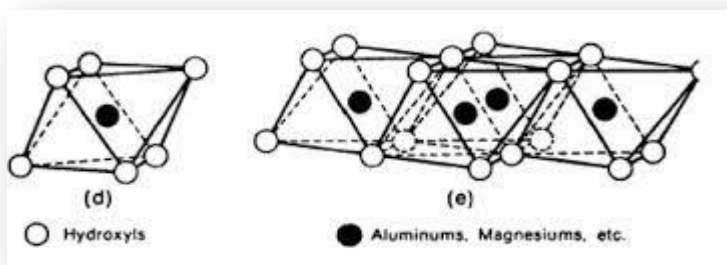


Figure III.8: Modèle structural de la kaolinite selon Calvet [90]

III.2.5.2. Les montmorillonites (1/1, $d=10\text{Å}$)

Ce sont des phyllo-silicates de formule de base $(4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O})$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées [90]. Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de *T/O/T* ou de type *2/1*. Son épaisseur est d'environ 10Å [92]. La montmorillonite fait partie des smaltites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique - octaédrique - tétraédrique (*2/1*) d'épaisseur 10Å avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [90].

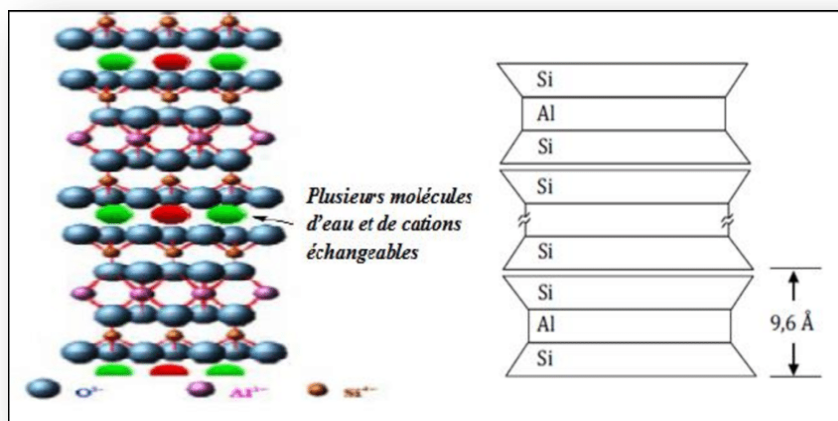


Figure III.9: Vue isométrique de la structure atomique de la montmorillonite [87]

III.2.5.3. Les illites (2/1, $d=10\text{Å}$)

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches $((\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})])$ au-dessus et en dessous de chaque couche d'Al $(\text{OH})_6$ octaédrique se trouve une couche de SiO_4 tétraédrique. Ils sont des minéraux argileux abondants dans les régions nord du globe. Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont

intermédiaires entre celles des deux familles précédentes. Les cristaux peuvent être de grande taille et le motif d'une maille élémentaire est formé d'un feuillet de 10 Å [87,91].

III.2.5.4. Les argiles fibreuses

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés; elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés [87].

III.2.6. Classification des argiles

On trouve plusieurs types d'argiles caractérisées par des propriétés différentes et dont la classification est principalement basée sur des notions structurales: le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Leurs minéraux s'organisent en feuillets, d'autres en fibres. On distingue ainsi 4 groupes [87,90]

III.2.6.1. Minéraux type 1/1 (kaolinite, Halloysite, Dombasite)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

III.2.6.2. Minéraux type 2/1 (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

III.2.6.3. Minéraux type 2/1/1 (Chlorites)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires.

III.2.6.4. Minéraux inter stratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

III.2.7. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, leurs multiples possibilités d'échanges ioniques, et leurs activités des argiles.

III.2.7.1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charge négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ ,

Na⁺, Ca²⁺, K⁺ ou Mg²⁺) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [91,92].

Tableau III.2: Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques [91]

Echantillons	CEC (meq /100)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150

III.2.7.2. Forme et surface spécifique

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m² ou cm² par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés[93].

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais résorbée en totalité lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît au fur et à mesure qu'on résorbe l'eau contenue dans l'argile.

III.2.7.3. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smaltite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions iso-morphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes

- La charge permanente qui est principalement négative et située à la surface.
- La charge variable qui peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets.

III.2.8. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important face aux divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement (Fig. III.10).

- Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (ex. rétention du ¹³⁷Cs après l'accident de Tchernobyl).
- Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

- Rôle dans la santé [88,93].

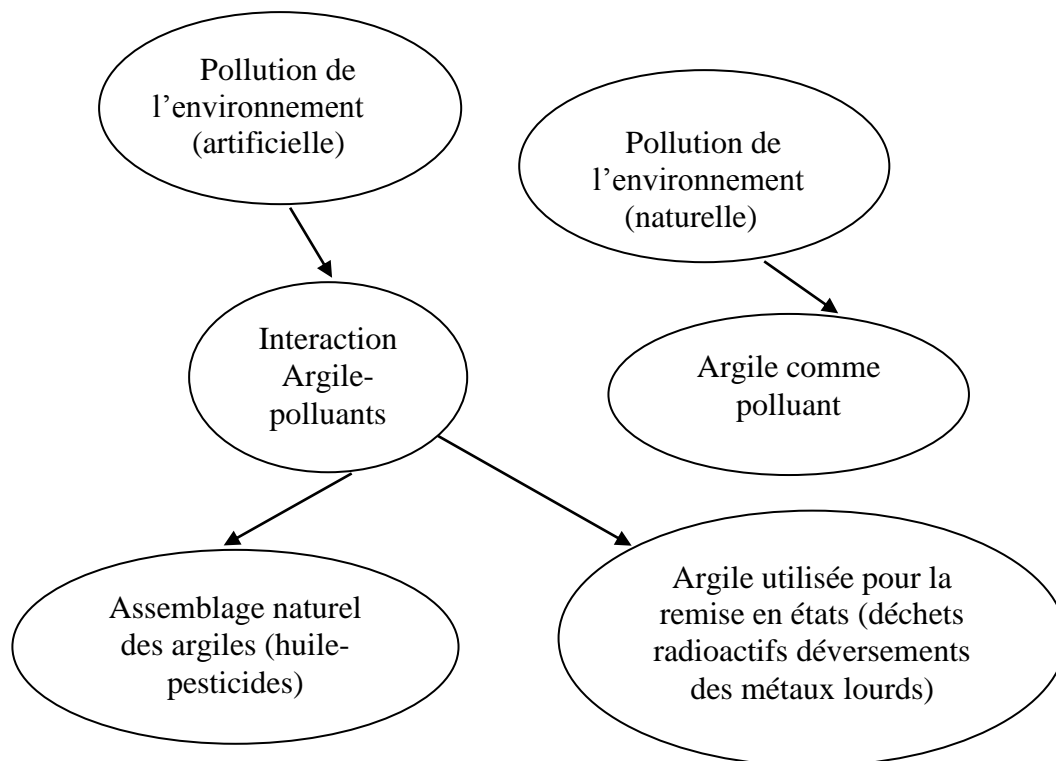


Figure. III.10: Rôle des argiles dans l'environnement [94]

L'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactif et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et leur capacité à former des complexes organon-minéraux (argile-oxyde-humus). L'absorption consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles. L'adsorption regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

La surface argileuse est chargée négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, ces cations définissent la charge diffuse ou couche de Gouy.

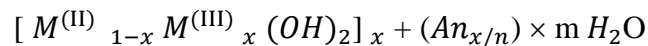
Les ions de la couche diffusée sont adsorbés. Ils pourront être cependant échangés avec d'autres ions si la composition de la solution change. Si les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles (adsorption spécifique), la couche fixe incorpore des ions et la couche de Gouy devient chargée négativement [94,95].

III.2.9. Hydroxyde double lamellaire(HDL)

III.2.9.1.Généralités

Les HDL sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux (di et trivalents) [96]. Ils sont des matériaux particuliers permettant des applications dans de nombreux domaines comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques. ont réalisés; également appelés argiles anioniques, sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite, qui constitue avec lasjögrenite, les composés types de cette grande classe de minéraux.

Ces matériaux ont une formule chimique générale:



(An x /n): Anion interFeuillet = Cl⁻, SO₄²⁻, SO₃⁻

M^(II): Cations divalents=Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺

M^(III): Cations trivalents=Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺.

La stœchiométrie de l'hydrotalcite, [Mg₆Al₂(OH)₁₆][CO₃,4H₂O] a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par *Manassé* ;Professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition M(OH)₂ analogues à ceux de la bruite. Actuellement, des incertitudes demeurent sur la composition ou l'arrangement des atomes dans les feuillets et les inter-feuillets qui sont à l'origine de polémiques dans la littérature [97].

III.2.9.2. Structure et composition chimique

a) Composition chimique

Les argiles anioniques peuvent être définies par leur composition chimique, espacement basique et d'ordre d'empilement.Le tableau ci-après représente la composition chimique, les paramètres cristallographiques et la symétrie pour les argiles anioniques type hydrotalcite [98].

Tableau III.3 : composition chimique, paramètres cristallographiques et symétrie pour les argiles anioniques d'un certainHT [98]

Minerai	Composition chimique	A (nm)	C (nm)	Symétrie
Hydrotalcite	Mg ₆ Al ₂ (OH) 6CO ₃ , 4H ₂ O	0.3054	2.281	3R
Manasseite	Mg ₆ Al ₂ (OH) 16CO ₃ , 4H ₂ O	0.310	1.56	2H
Pyroaurite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) 16CO ₃ , 4H ₂ O	0.3109	2.341	3R
Sjogrenite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) 16CO ₃ , 4H ₂ O	0.3113	1.561	2H
Stichtite	Mg ₆ Cr ₂ (OH), CO ₃ , 4H ₂ O	0.310	2.34	3R
Takovite	NiAl ₂ (OH) 16CO ₃ , 4H ₂ O	0.3025	2.259	3R

Reevesite	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.3081	2.305	3R
Meixnerite	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{OH})_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$	0.3046	2.292	3R
Coalingite	$\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.312	3.75	3R
Barbentonite	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.310	1.56	2H

A : rhomboédrique

C : Hexagonale.

b) Description structurale

Les hydroxydes doubles lamellaires (argiles anioniques) sont des minéraux peu abondants à l'état naturel (Fig. III.11) [97]. Leur structure est dérivée de celle de la bruite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dans un hydroxyde double lamellaire, une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ; ce qui confère aux feuillets un excédent de charges positives; cet excédent est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les inter-feuillets. Des molécules d'eau sont également présentes dans l'inter-feuillets.

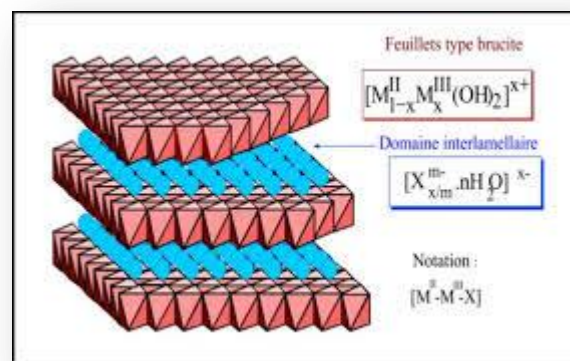


Figure III.11: Présentation générale des HDL

III .2.9.3. Méthodes de synthèse

Les matériaux des HDL sont principalement préparés par chimie douce. Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser les HDL, telles que, la Co-précipitation, l'hydrolyse induite et la méthode urée. Le matériau désiré est préparé indirectement ce qui est le cas lors de l'échange anionique, la reconstruction basée sur le prétendu "effet de mémoire", la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales [98].

Les caractéristiques principales de chacune d'entre elles sont rappelées ci-après.

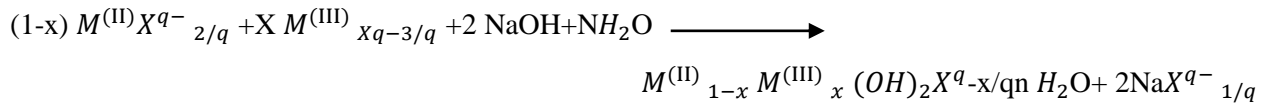
A. Co-précipitation

Les hydroxydes doubles lamellaires sont initialement préparés par co-précipitation. C'est une méthode de synthèse la plus utilisée [97]. Elle est répandue après les développements apportés par Miyata (1975). Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques

divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportion adéquates. Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont généralement des ions chlorures ou nitrates, car ceux-ci s'incorporent peu dans les inters-feuillets, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate.

Le pH reste constant tout au long de la synthèse pour favoriser l'obtention de phases homogènes.

La réaction qui se produit est la suivante.



Le pH de précipitation dépend des propriétés des cations métalliques (Tableau III.4).

Tableau III.4: pH de formation de certaines matrices HDL

M II - M III - X	pH
[Zn ₂ -Cr--Cl]	6.5
[Cu-Cr---Cl]	5.5
[Zn R-Al--Cl]	7.0 - 9.0
[Mg R-Al--Cl]	9.0 - 10.0
[Ni R-Cr-Cl]	10 - 13.0
[Ca R-Al-Cl]	11.0

Pour la phase [ZnR-Al-Cl], un pH inférieur à 7,0 conduit à une précipitation incomplète des ions Zn²⁺ et favorise en parallèle la précipitation d'hydroxyde d'aluminium alors qu'un pH supérieur à 9,0 forme de l'hydroxyde, voire de l'oxyde de zinc. Cependant, la co-précipitation des hydroxydes métalliques peut être sur-plantée par la précipitation de sels thermodynamiquement plus stables ou moins solubles, tels que les chromates, phosphates. Dans ce cas, il est conseillé de passer par la préparation d'un précurseur avant l'intercalation des anions précipitant [98].

B. Echange anionique

L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL. Il est possible de remplacer l'anion intercalé par un autre [98].

La réaction d'échange est une réaction topo tactique, ou autrement dit, la structure ion-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont changées. Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorures ou nitrates est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et

l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement, puis sont difficilement échangeables [80].

Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- . Cette affinité diminue en effet dans la série : $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [98].

C. La reconstruction

Cette méthode développée notamment par *Chibre et Jones* concerne plus particulièrement les HDL à base de magnésium et aluminium, et permet de synthétiser des phases contenant des anions assez divers.

Les HDL ont la propriété de pouvoir "*se régénérer*" après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de "l'effet mémoire" des HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination. Pour la phase Mg-Al-CO_3 , *Carlino* préconise une calcination lente avec un montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée [98].

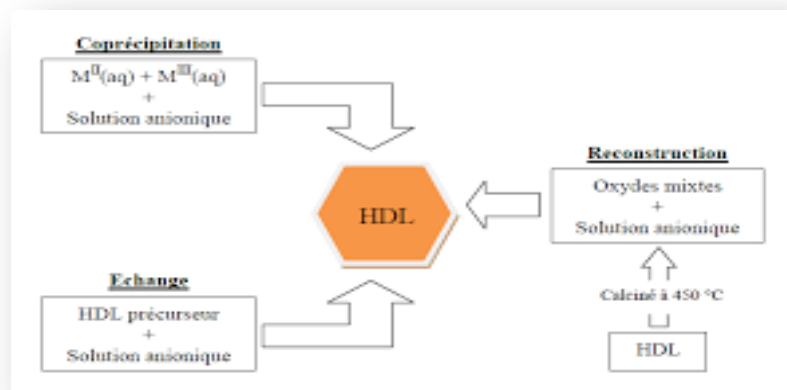


Figure III.12: Méthodes usuelles de synthèse des HDL

III.2.9.4. Propriétés fondamentales des HDL pour une application en environnement

a. La capacité d'échange anionique (CEA)

A cause de leur structure particulière, les HDL ont une bonne capacité d'échange anionique. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeables monovalents qu'il est

possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques et elle varie de 2 à 5 mmole/g.

b. Propriétés acido-basiques

Les HDL et leurs phases calcinées présentent des propriétés basiques uniques. La basicité est de type *Bronsted* due à la présence de groupements $-OH$, $-O^-$ et $-O_2^-$. La basicité de la structure est évaluée par adsorption au CO_2 ou titrations par un acide. Elle est pertinente pour l'obtention de nouveaux matériaux pour la capture des gaz (SO_2 , CO_2) ou plus généralement des molécules acides.

c. La surface spécifique

La surface spécifique des HDL est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante et elle varie entre 20 et 120 m^2/g .

d. Stabilité thermique

Les HDL ont une stabilité thermique élevée, et au-delà de 250°C, il est en général possible d'observer l'apparition de phases amorphes correspondant aux oxydes mixtes finement divisés.

Les propriétés évoquées, en particulier une *CEA* importante, font des HDL des matériaux prometteurs pour l'adsorption et l'intercalation de molécules indésirables dans l'environnement.

III.3. Les zéolithes

III.3.1. Présentation des zéolithes

III.3.1.1. Généralités

Les zéolithes ont été décrites la première fois par le minéralogiste *Cronstedt* en 1756, après avoir découvert un minéral (Stilbite) qui perdait de l'eau quand il était chauffé, et il a appelé ce matériau zéolithe, du grec *zeo* (bouillir) et *lithos* (pierre) [99].

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux (naturelle ou synthétique), résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'il partage [100].

Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux.

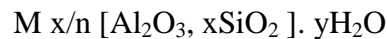
Plus de 170 types de structures (naturelles et synthétiques) ont déjà été identifiés. De nouvelles zéolithes naturelles sont encore découvertes et de nouvelles zéolithes Synthétiques sont développées. Les matériaux commercialisés les plus courants sont à base de zéolithes A, Béta, Mordénite, ZSM-5, X et Y [101].



Figure III.13 : La Zéolithe

III.3.1.2. La formule minéralogique générique

Les zéolithes sont une famille de minéraux (tectosilicates) construits par des aluminosilicates cristallins et des éléments des groupes *I* et *II* comme les cations. La formule chimique générale d'une zéolithe est [102,103] :

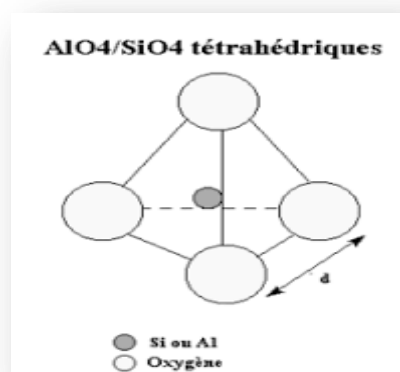


Avec

- **M**: Cation alcalin ou alcalinoterreux, (Na, K, Ca, Mg)
- **n** : Valence du cation ;
- **x** : Nombre entre 0 et 10
- **y** : Nombre entre 2 et 8.

III.3.1.3. Structure

Ces minéraux sont constitués par un réseau de tétraèdres de (SiO₄) et (AlO₄) connectés par des atomes d'oxygène (Fig. III.14), formant une architecture tridimensionnelle (Fig. III.15) avec des canaux e cavités de dimensions moléculaires (2 à 12Å), favorisant les échanges cationiques, et les circulations sont par ailleurs rapides et réversibles [104].

Figure III.14: Tétraèdre (SiO₄)⁴⁻ [105]

Ce type de structure en cavités et canaux microscopique est à l'origine de la grande surface interne commune à toutes les zéolithes (entre 500 et 1000 m² /g) par rapport à la surface externe.

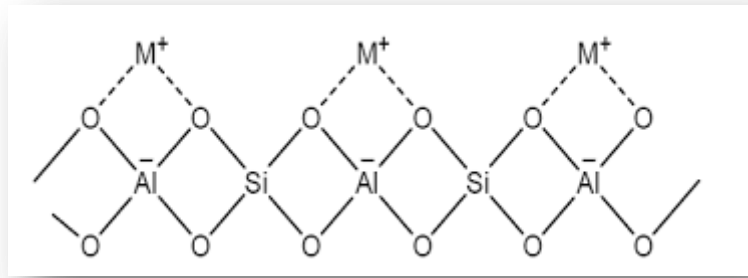


Figure III.15 : Structure d'une zéolithe

III.3.1.4. Principales applications des zéolithes

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions, dans des procédés de séparation et de stockage ou en tant que catalyseur.

A- L'échange ionique

L'échange cationique est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. De ce fait, les zéolithes sont employées dans les lessives et le traitement des eaux comme adoucissant en substituant les ions Ca⁺² et Mg⁺² par un ion Na⁺. L'utilisation des zéolithes comme agents d'échange ionique ajoutés aux détergents est à l'origine de la consommation de 70% des zéolithes [107,108]. L'élimination des radio-isotopes (Cs⁺ et Sr⁺), NH₄⁺ et les cations métalliques des solutions aqueuses est également une autre application importante [109,110].

B- L'adsorption

La polarité de ces matériaux due à la présence de l'atome d'oxygène ainsi leur structure (leurs propriétés de tamis moléculaires), leur confère des propriétés d'adsorption exploitées dans plusieurs domaines applications (le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du CO₂ et des sulfures des mélanges gazeux, elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et isoparaffines, séparation du xylène, oléfine, solvants organiques, séparation de O₂ de l'air, séparation du CO₂, SO₂ et NH₃ et séparation des sucres et acides aminés) [109,110].

C- La catalyse

La dernière grande application des zéolithes est leur utilisation en catalyse. Leur grande surface interne permet de remplacer un catalyseur synthétisé sous forme de poudre. L'adsorption de molécules sur la surface interne de la zéolithe modifie les propriétés de cette molécule, la rendant

parfois plus réactive. Les zéolithes échangées avec des protons sont des catalyseurs acides particulièrement efficaces. Les catalyseurs zéolithiques présentent, en plus d'une activité catalytique importante, une forte sélectivité en raison de l'existence d'une sélectivité d'adsorption. Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique.

La zéolithe Y est utilisée dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange [111].

III.3.2. La mordénite

La mordénite est une zéolithe siliceuse caractérisée par une structure unidimensionnelle avec de larges canaux ($6,5 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$) droits traversant tout le cristal. Les premières synthèses datent de 1948 et les mordénites sont toujours très étudiées en raison de leurs applications industrielles (catalyseur pour isomérisation C5/C6, réactions de séparation et de conversion d'hydrocarbures...). Les conditions de synthèse et les traitements post-synthèses jouent un rôle primordial sur la morphologie, la taille et les défauts structuraux des mordénites et altèrent les propriétés d'adsorption/diffusion.

III.3.2.1. Structure et composition chimique de la mordénite

a) Structure de la mordénite

La topologie de la structure est caractérisée par cinq membres d'anneaux tétraédriques, qui font partie de l'unité de construction composite en mordénite. Ces qui sont à leur tour reliées entre elles par quatre anneaux pour former une feuille plissée percé de trous 8-anneaux. Ces feuilles perméables sont orientées parallèlement à (010). Lier ces feuilles avec quatre anneaux, chaînes de douze anneaux sont formées parallèlement à (001). Les trous 8-anneaux de feuilles successives ne correspondent pas à faire des canaux parallèles à (010) [112].

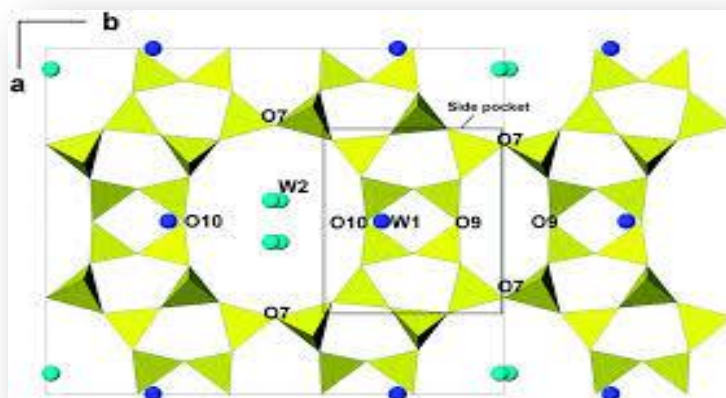


Figure III.16: Projection de la structure de la mordénite sur le plan [112]

b) Composition chimique de la mordénite

La mordénite est une zéolithe à forte teneur en silice dans lequel la teneur en Al est satisfaite dans la cage, et la teneur en cations des cavités de l'érianite est modérément variable. La teneur en Si est comprise entre 0,8 et 0,86 (de 38,7 à 40,9 de Si par motif élémentaire). Les compositions de cations non-cadres sont pour la plupart Na-dominante. Les échantillons de mordénite de cavité dans le basalte ont moins de 0,8 d'ion K par cellule unitaire, alors que ceux de roche rhyolitique tufacé ont désolément plus de K, ces résultats d'analyse montrent au moins quelques échantillons dans lesquelles K est le cation dominant. La teneur en eau de la mordénite est probablement 28H₂O molécules par maille élémentaire, ce qui correspond à environ 14,2 % en poids de H₂O dans l'analyse [113].

c) Classification de la mordénite

➤ Mordénite naturelle

Sa formule est $(Ca, Na, K)_4 (H_2O)_{28} [Al_8Si_{40}O_{96}]$. Ce matériau naturel a un rapport Si /Al de 5 et contient du sodium et du calcium. Elle est caractérisée par la forme dite petits pores qui n'adsorbe que les molécules de diamètre cinétique inférieure à $4,4 * 10^{-10}$ m.

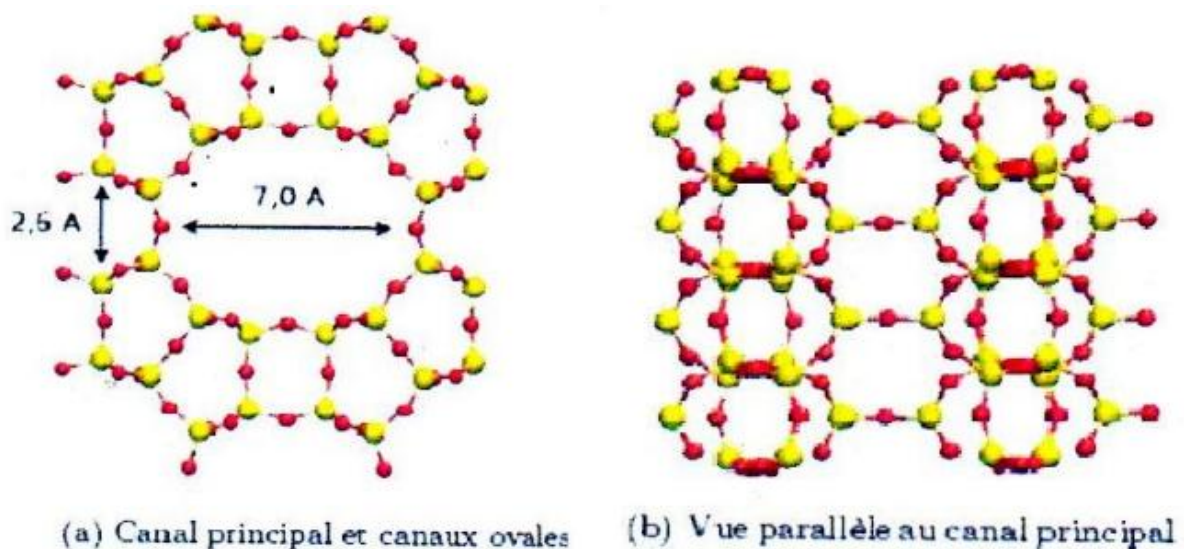


Figure III.17 : Représentation de la structure de la mordénite [114]

➤ Mordénite synthétique

Sa formule est proche de celle de la mordénite naturelle (Na₂O, Al₂O₃, xSiO₂). Contrairement aux mordénite d'origine naturelle, cette variété synthétique est de type à larges pores, c'est-à-dire qu'elle a des propriétés d'adsorption qui sont en accord avec sa structure cristallographique. Elle peut être de forme petits ou larges pores qui adsorbe les molécules telles que le benzène (diamètre cinétique $6,6 * 10^{-10}$ m) [115].

Ces mordénites se distinguent également par des différences morphologiques aiguilles pour la mordénite dite à petits pores, sphérulites pour la mordénite dite à larges pores. C'est la mordénite dite à larges pores qui est utilisée [115].

d) Propriétés de la mordénite

*** Morphologie**

- Prismatique, aciculaire, fibreux, agrégat, radie, réniforme, massif, compact, cotonneux.
- Les monocristaux sont des fibres fines de 0,1 à 10 mm de long, les formes courantes : (100), (010), (110), (101) [116].

*** Propriétés chimiques**

- Classe chimiques : silicate
- Sous-classe chimique : tectosilicate
- Groupe d'appartenance : zéolithes
- Formule chimique : $(Ca, Na_2, K_2) Al_2Si_{10}O_{24}7H_2O$
- Impuretés, trace : Mg [116].

*** Propriétés cristallographiques**

- Système cristallin : orthorhombique
- Classe de symétrie : 25 ; 26
- Réseau de Bravais : Centré (C)
- Unité de cellule : $a=18,16$; $b=20,45$; $c=7,54$
- Z (nombre de formules chimiques par unité de cellule)=4 [116].

*** Propriétés optiques**

- Couleur : blanc, jaune ou rose ; incolore dans la section mince.
- Indice de réfraction : $\alpha=1.472$ à 1.483 , $\beta =1.475$, $\gamma =1.477$ à 1.483 , $\delta=0.004$ à 0.005
- Angle axial $2v$: 76° - 90° [116].

*** Propriétés physiques**

- Décolleté : (100) parfait, (010) distinct
- Dureté : de 3 à 4
- Densité : de 2,12 à 2,15 g/cm³
- Eclat : vitreux, soyeux et nacré
- cassure : irrégulière
- Clivage : oui [116].

e. Utilisation de la mordénite dans l'industrie

e.1. En chimie

• Catalyse

Avec ses canaux d'interconnexion de plissées, la mordénite a également été trouvée pour catalyseur de déparaffinage de lubrifiant efficace avec l'intégration d'une fonction d'hydrogénation de métal noble. Le procédé de déparaffinage catalytique est un procédé de craquage catalytique, qui emploie un catalyseur platine fonctionnel/H-mordénite [117].

• Tamis moléculaire

Les pores de la mordénite, de diamètre constant, ne laissent pénétrer à l'intérieur de leur réseau que les molécules les plus petites. Elle permet donc de séparer sélectivement des mélanges gazeux ou liquides : ce sont des tamis moléculaire [118].

• L'épuration et la séparation des gaz

La mordénite joue le rôle de filtre moléculaire : en faisant disparaître les déchets comme le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et l'eau, elle peut être utilisée pour purifier et adoucir les gaz naturels. Elle est utilisée pour séparer l'oxygène et l'hydrogène dans les colonnes d'adsorption par variation de pression [119].

e.2. En agriculture

Elle est utilisée :

- Comme additifs pour l'alimentation animale par exemple : lorsque on l'ajoute à la nutrition des poules, des cochons et du bétail cela contribuèrent à une meilleure digestion, à un gain de poids, à la prévention et à la guérison des pathologies intestinales, à une baisse des dépenses médicale, au réduction des valeurs de conversion de la nourriture animal, à une augmentation de la survie animale et à l'élimination des moisissures durant le stockage.
- Pour améliorer la quantité des terres agricoles, comme l'un des composantes de l'engrais.
- Pour neutraliser les odeurs : les zéolithes sont chargées négativement d'une façon naturelle, et ainsi elle repère et garde les ions positifs et les molécules d'eau (comme le sel et l'ammoniac qui se trouvent dans les déchets des chats). Contrairement aux absorbeurs d'argile avec une structure en plaque, le treillage cristal en zéolithes forme grâce à sa capacité de sélectionneur moléculaire une surface qui retient les odeurs et les déchets moléculaire [120].

e.3. Construction

L'utilisation de la mordénite peut prévenir les saignements, la ségrégation et la délamination du béton frais de manière à rendre le processus plus facile de pompage, de diminuer la perméabilité

du béton durci, améliorer la durabilité, d'augmenter la résistance du béton et de minimiser la fissuration causé par le retrait [121].

III.3.2.2. Le danger de la mordénite sur la santé

Malgré sa grande importance, elle représente un danger potentiel pour la santé en raison de la nature fibreuse de certaines occurrences morphologiques cristallines de mordénite. Le traitement de ces minéraux fibreux peut présenter des risques pour la santé similaires à ceux de l'érionite et l'amiante. Par conséquent, la roche sédimentaire portant la mordénite devrait être soigneusement examinée pour déterminer la morphologie cristalline avant de l'utiliser. Les formes fibreuses doivent être utilisées uniquement avec les précautions nécessaires pour prévenir l'exposition aux dangers (respiratoire) pour les humains et les animaux lors de l'extraction, le traitement, la manipulation et l'utilisation des matériaux [122].

III.4. Conclusion

Ce chapitre a présenté un aperçu sur adsorbants et leurs caractéristiques. Une attention particulière a été portée sur les charbons actifs, les argiles et les zéolithes. L'utilisation d'un adsorbant disponible et à faible coût pourrait permettre de concentrer un polluant afin d'améliorer la vitesse d'un traitement par adsorption. Cet adsorbant peut jouer le rôle d'un catalyseur direct d'oxydation pour certains polluants.

Références bibliographiques

- [1] <https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2011-v24-n3-rseau5004724/1006453ar/>
- [2] https://fr.wikipedia.org/wiki/Pollution_industrielle
- [3] <http://www.cotebleue.org/pollindust.html>
- [4] <https://www.magazine-racines.fr/pollution-industrielle/>
- [5] <http://georepere.e-monsite.com/medias/files/chap..25.pollution.industrielle.pdf>
- [6] H. Agoud, K. Belattef, Elimination d'un colorant textile basique par adsorption sur le tuf de Tinebdar. *Mémoire de Master en Chimie*, Université A. Mirade Béjaia, 2015.
- [7] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. *Mémoire de Magister*, Université Ferhat AbbasSetif1, 2014.
- [8] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) (2001) 125–130.
- [9] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, *Am. J. Obstet. Gynecol.* 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [10] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43 (1991) 109–142.
- [11] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res.* 39 (1979) 4412–4417.
- [12] D. Kornbrust, T. Barfknecht, *Environ. Mutagen*, 7 (1985) 101–120.
- [13] A. Benaissa, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. *Thèse de doctorat*, Université de Tlemcen, 2012.
- [14] A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. *Thèse de Doctorat*, Université ChouaibDoukkali, Maroc, 2001.
- [15] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, *Précis de médecine du travail*. 5^{ème} Edition Masson, (1987).
- [16] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets*. Editions de boeck, Bruxelles, 2004.
- [17] T. Norseth, The carcinogenicity of chromium. *Environ. Health Perspect*, 15 (1981) 255–270.
- [18] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2938–2946.
- [19] S. Chatterjee, B.P. Chatterjee, A.K. Guha, Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng.* (2007) 146–152.
- [20] A. Rais, K. Rajeev, (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Applied Surface Science*, 257 (2010) 1628–1633.
- [21] O. Kebiche, Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité Couvertex de Ain Djasser. *Thèse de Magister*, Université Mentouride (1996).
- [22] G.E. Walsh, L.H. Bahner, W.B. Houninig *Env. Pollut. Ser.* 21 (1980) 169–179.
- [23] O. Baghriche, Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. *Thèse de Magister*, Université Mentouride Constantine, 2005.
- [24] F. Meink, H. Stoof, H. Kohschuter, *Les eaux résiduaires industrielles*. Masson, 2^{ème} édition, 1977.
- [25] J.C. Milano, *Environ. Technol.* 16 (1995) 329–341.
- [26] A.K. Chowdhury, A.D. Sarkar, A. Bandyopadhyay, Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases. *Clean*, 37 (2009) 581–591.
- [27] S. Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels. *Thèse de doctorat*, Université Paris-Est, 2010.
- [28] E.M. Siedlecka, A. Wieckowska, P. Stepnowski, Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent. *J. Hazard. Materials*, 147(1-2) (2007) 497–502.
- [29] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 133 (2000) 67–71.
- [30] Styliidi. M, Kondarides. DI et Verykios. XE, mécanistes et étude cinétique de dégradation photocatalytique solaire induite par de l'acide orange 7 dans une solution aqueuse de TiO₂ suspensions. *Int J l'énergie photo-5* 59 – 67, 2003.
- [31] P.V. Messina, P.C. Schulz, *J. Colloid Interf. Sci.* 299, 305–320, 2006.
- [32] Kormann .C, Bahnemann. DW et M. Hoffmann. La photolyse de chloroforme et d'autres molécules organiques en milieu aqueux TiO₂ suspensions). *Environ Sci Technol* 25: 494 à 500, 1991.

- [33] Wolfrum. EJ et Ollis. DF, peroxyde d'hydrogène en photocatalyse hétérogène, aquatiques et terrestres Photochimie, éd. by HelzG ,ZeppR and CrosbyD .par HelzG, ZeppR et CrosbyD. Lewis Publishers, CRC Press, UK, Chapitre 3-2 p 261, 1994.
- [34] Zhenhu .H, Hui .C, Feng .J, Shoujun .Y. Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, Journal of Hazardous Materials. Vol 173, p292–297.
- [35] Cunningham. J, AL-Sayyed .G, Srijaranai .S, (Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water ,Aquatic and surface photochemistry, CRC Press, Vol 2, p17-18.
- [36] Lin. HF, Ravikrishna. R, Valsaraj .k. T. Purif. Technol, Vol 28, p87-102 ,2002.
- [37] Meng. Y, Huang .X, Wang. X, Qian. Y. Environ Pollution, Vol 117, p307-313,2002.
- [38] Enriquez. R, Pichat. P. Langmuir Vol 17, p6132-6137,2001.
- [39] Arslan. I ,Balcioğlu. I A, Bahnemann. D W. Appl Catal B-Environ, Vol 26, p193-206,2000.
- [40] Errais.E. ,Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86,2011.
- [41] Lambert.SD, Graham.NJ D, Sollars. C J, Fowler. G D, .Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci.Technol, Vol 36, p173-180,1997.
- [42] Van. DerBruggen, Lejon .B, Vandecasteele .L.Reuse, Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, Environ. Sci. Techn, Vol n°17, p3733-3738, 2003.
- [43] Lucas. Vaz JL, Boussaoud .A, AïtIchou .Y, Petit-Ramel .M, Analisis, Vol 26, p 83-87.
- [44] Hammami .S, (2008).Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse Université Tunis El Manar Faculté des Sciences de Tunis, p 20-32, (1998).
- [45] Mckay .G, Porter. J F, Prasad. G R, The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost material. Water Air Soil Pollut.Vol 114, p423- 438, (1999).
- [46] Buxton .GV, Grennstock .CL, Helman .W P, ROSS .A B,Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•-) in aqueous solution, J. Phys. Chem, Vol 17, p513-886 , 1988.
- [47] Haag .W R, YAO .CCD, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, Environ.Sci. Technol, Vol 26, p1005-1013, 1992.
- [48] Staehelin .J, Hoigné .J, Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol, Vol 16, p676-681, 1982.
- [49] AR. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya.Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, Colloid and interface science 293 , 303-311,2006.
- [50] R. Calvet, M. Terce, JC. Arvieu, Ann. Agron 31 -385-427,1980.
- [51] MA. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, AC. Moreno-Castilla, Langmuir , 1998-1880-1886.
- [52]] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springerVerlag, Berlin, p. 37-90,1989.
- [53] ED. Edgar, DAF. Genuino, CM. Futralan, M-W Wan, Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chimeical Engineers 44 - 646-653,2013.
- [54] L. Yu, Y-M Luo,The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J of Environmentalchemical Engineering 2 -220-229,2014.
- [55] Oubagha. N ,Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université Mouloud Mammeri,Tizi- Ouzou, p22-23,2012.
- [56] Robert .D, Parra .S, Pulgarin. C, Krzton .A, Weber .JV, Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58,2000
- [57] BARKA. N,L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65,2008.
- [58] Giles .CH, Smith .D, Colloid Interf, Sci, Vol 47, p755-765,1974.

- [59] E. Mechrafi, adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse doctorat, Université Mohammed VAGDAL Rabat ,2002.
- [60] N. Kannan, M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study, *Dyes and Pigments* 51 - 25-40,2001
- [61] L. Lian, L. Gue, C. Gue, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite», *Journal of Hazardous Materials* 161 -126-131,2009.
- [62] V.Lenoble, Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse doctorat de limoge, 2008.
- [63] H. Boulkrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de magister, Université, 20 aout 55 skikda ,2007.
- [64] V.Lenoble, Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse doctorat de limog.
- [65] Y.SHo, J, C, Ng, G, Mackay, Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review. *Separation purify, methods* 29:189-232, 2000.
- [66] E.L. Cochrane et A.I, A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media , *journal of hazardous materials* 137 - 198-206,2006.
- [67] F.A. Batzias et D.K. Sidiras, adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems, *bioresource technology* 98 - 1208-1217,2007.
- [68] H.Y. Wang, Y.L. Zhang, H.W. Gao, preparation and characterization of silver thiocyanate – tetrabromo – tetrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye , *colloids and surfaces A: physicochemical. Engineering. Aspects* 333-126, 132,2019.
- [69] J.Olin, L.Chasaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines ,Ecole polytechnique Fédérale de lausanne ,2010.
- [70] L. MingSun, F. Meunier, Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, *Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés*, J2730, p1-8,2003.
- [71] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ,2010.
- [72] N, Petit Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photo catalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1,2007.
- [73] R.C. Basal, J.B. Donets, F. Stoeckli. *Active Carbon*, New York, 1988.
- [74] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 -1129-1138, 2007.
- [75] S. Hazourli, adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains , Thèse de doctorat, USTHB ,1991.
- [76] G. Grévillet, traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux , *Laboratoire des sciences du génie chimique*, Paris ,2004 .
- [77] O. Joseph, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haitiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon ,2009.
- [78] <http://www.chemviron.eu/fr/produits/charbon-actif/>.
- [79] C.C. Manole, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique, thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse ,2007.
- [80] S. Hazourli, adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains, Thèse de doctorat, USTHB ,1991.
- [81] Lenntech, *Traitement de l'eau et de l'air*, 2004.
- [82] Cyril et Gomella, *Traitement des eaux publiques industrielles et privées*, Edition Eyrolles, Paris, 1978.
- [83] L.M. Sun et F. Meunier. *Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur*, 2007.
- [84] AL RAJAB Abdul jabbar , impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate approche modélisation en condition contrôlées et naturelles, thèse doctorat d'université NANCY , 2007 .
- [85] M. Harrat, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt, Université KasdiMerbah Ouargla, 2007.
- [86] N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Université 20 Août 55, Skikda, 2007.
- [87] K. Batouche, intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Université Mentouri Cotentine ,2010.

- [88] A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Université Mohammed V – Agdal Faculté Des Sciences Rabat, 2006.
- [89] B. Gherardi, Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans, 1998.
- [90] L. Amirouche, Etude de pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [91] F. Bouazza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées a Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Université de Tlemcen, 2012.
- [92] M. Ibn Ghazala, synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargée en métaux lourds. Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal Faculté des Sciences Rabat, 2009.
- [93] J. Inacio, T. Guého, C. Forano, Etude des interactions pesticides/argiles anioniques, Université Blaise Pascal, 2006 .
- [94] A. Tatangelo, Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues : Application aux effluents de traitement de surfaces. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- [95] I. BenAssaker, synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires - application aux biocapteurs. Thèse de doctorat ? Université d'Evry Val d'Essonne, France, 2009.
- [96] A. Illaïk, Synthèse et caractérisation de nano-composites polymères/ hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, France, 2008.
- [97] Rachid Mostarih, élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique; thèse doctorat, Université Blaise Pascal, 2006.
- [98] Stéphanie Vial, Immobilisation d'Enzymes dans des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Réalisation de Biocapteurs pour la détection de polluants organiques, thèse doctorat, Université Blaise Pascal; 12 décembre 2005.
- [99] Boudia Abdelkader, Synthèse et caractérisation des zéolithes à large pores (zéolithes Y et beta) Université de D'Oran mmoire de magister, 2009 .
- [100] Breck et Donald W, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. John. Wiley& Sons, New-York, 1974.
- [101] Vania SANTOS, caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques. Thèse de doctorat université de poitiers.
- [102] P. Kuhn, Zéolithes et chimie organique: Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes, thèse de doctorat, université de Strasbourg, juin 2011.
- [103] N. Toumi, Synthèse de matériaux composites micro-mésoporeux A partir de la zéolithe ZSM-5 mmoire de magister ,Université de d'Oran, 2006.
- [104] Y. Bouizi ,Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un cœur de zéolithe Etude des processus de formation , Thèse de doctorat ,Université de Haute Alsace, 2005.
- [105] Jiri Cejka, Herman Van Beckum. Introduction to Zeolites Science and practice, Elsevier, 2007.
- [106] T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, Mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide : Cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, Université du Québec, La revue en sciences de l'environnement ,7 -1-10, 2006.
- [107] R. Siham, étude théorique de la cinétique de l'isomérisation du n-heptane sur catalyseurs zéolithiques, thèse doctorat, université El hadj Lakhdar-Batna, 2005.
- [108] B. LEBEAU, Génialités sur les matériaux poreux, internet, mise en œuvre et applications, Laboratoire de matériaux à porosité contrôlée (LMPC) UMRCNRS7016 Mulhouse.
- [109] A. Talidi, Etude de l'élimination de Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat ,Université Mohammed V-Agdal, 2006.
- [110] N.A.S Amin, j. Akhtar, H.K. Rai, Screening of combined Zeolite-ozone system for phenol and COD removal, Chemical Engineering journal, 2010.

- [111] B.Eléna, Etude structural par diffraction, absorption des rayons X et simulation Monte-Carlo de matériaux zéolithiques., Thèse de doctorat Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences, novembre ,2008.
- [112] P. Simoncic, T. Ambruster, Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic Zeolite mordenite: A single-crystal X-ray study, University of Bern Freiestrasse3, American mineralogist, 89, 89-421, 2004.
- [113] Pe-piper.G et Tsoliskatagas, K-rich, mordenite from late Miocene rhyolitic tuffs, p39-239-347 ,1991.
- [114] Marie jeffroy, Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationique: propriétés thermodynamiques et propriétés structurales, Thèse de doctorat, Université de paris sud 11, p 5-6-7, 2010.
- [115] Brevet, catalyseur contenant une mordenite, sa préparation et son application à l'isomérisation de coupes riches en paraffines normales.
- [116] Zeitschrift fur kristallographie. (175) (1986).
- [117] Bennet. R ,N.Elkens, G.J.andWanless ,G.J .Despite success, S.E. Asia oil hunt started. Oil and gas j-3, p 69-72, 1975.
- [118] Sand L.B. Synthesis of large-port and small port mordenite. In molecular sieve , Society of chemical industry, London, p71-77 ,1968.
- [119] <http://www.Zeoliteproduction.com/Separationfr.html>.
- [120] C. Colella,Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospect.*Studies in surface science and catalysis*,175, (2005) 13-40.
- [121] [http:// www.edukeo.net/transporteurs_application_a_03553451.htm](http://www.edukeo.net/transporteurs_application_a_03553451.htm).
- [122] D. Stephenson, C.I. Fairchild, R.M. Buchan, M.E. Dakins, A fiber characterization of the natural zeolite, mordenite: A potential inhalation health hazard. *Aerosol science and technology*, 467 (1999) 467-467.

Partie II :
Matériel, Méthodes et Résultats

Chapitre IV

Matériel et Méthodes

Chapitre IV : Matériel et méthodes

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter le matériel et les méthodes utilisés pour mener nos expériences. Cette partie présentera aussi une description des méthodes d'analyses et des outils utilisés pour l'évaluation des performances de la technique d'adsorption sur l'élimination du colorant Bleu de méthylène (BM) et du colorant Rouge nylosan (RN) en utilisant l'argile brute et le charbon actif comme adsorbants.

IV.2. Caractéristiques spectrales des adsorbants utilisés

Plusieurs techniques d'analyses spectrales importantes ont été utilisées pour déterminer la structure cristalline des adsorbants, pour voir les effets d'adsorption de l'argile brute et du charbon actif sur le Bleu de Méthylène comme un micropolluant organique.

Les structures cristallines et l'état énergétique vibrationnel de la molécule de l'argile ont été détectés par les appareils de Diffraction aux Rayons X (DRX) et d'infrarouge (IR). L'effet de l'élimination du colorant a été mesuré par une analyse des absorbances sur l'UV-visible, et l'acidité est examinée par les valeurs du pH.

IV.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique largement utilisée pour identification des groupements fonctionnels. Des bandes spectrales sont divisées en proche infrarouge (10000 - 4000 cm^{-1}) et en infrarouge lointain (400 - 50 cm^{-1}) [1].

L'argile brute est séchée à 100 °C pendant 24h, puis analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier sur un spectromètre SHIMADZU FTIR-8000.

Le solide a été préparé sous forme de matrice solide (mélange KBr) et analysé par absorption.

Les essais de FITR ont permis de confirmer que les matériaux analysés ont une structure cristalline.

Les spectres obtenus sont illustrés sur la figure (IV.1). On constate:

- **L'argile brute**

- ✓ Deux bandes d'absorptions situées entre 3200 - 3800 cm^{-1} et entre 1600 - 1700 cm^{-1} :

- Une bande qui s'étale entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, en plus des vibrations de liaison de l'eau adsorbée situées à 1646 .
- Une bande d'absorption centrée sur 3620 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) [2].
- ✓ La liaison Si-O est caractérisée par :
 - La bande intense située entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ et centre vers $1008,9\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [3].
 - Les bandes entre 795 et 748 cm^{-1} , provenant de la liaison Si-O-Al, font également place à une bande autour de $778,4\text{ cm}^{-1}$

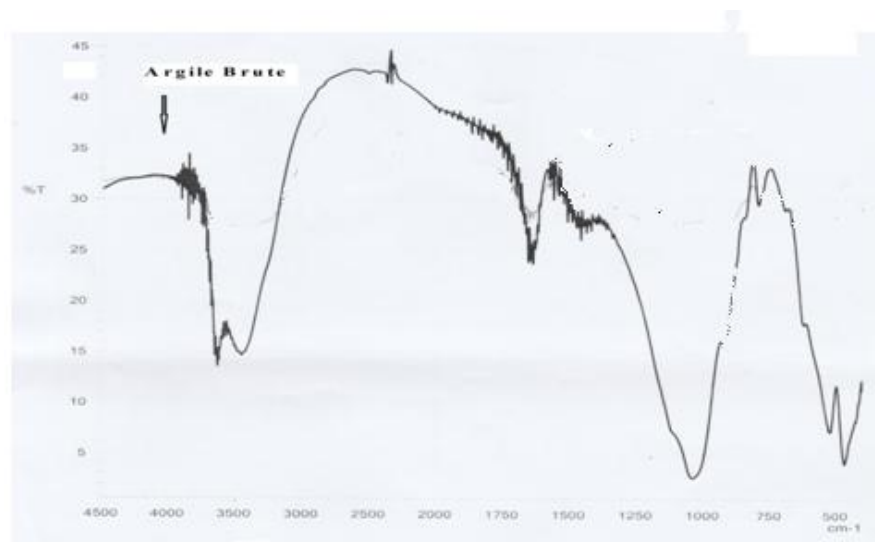


Figure IV.1 : Spectre IR de l'argile brute

IV.2.2. Diffraction des rayons X

L'appareil utilisé est un diffractomètre Xpert Pro (Panalytical) utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.5418\text{Å}$).

L'ensemble des diffractogrammes relatifs à l'argile brute a été enregistrée dans les mêmes conditions opératoires que celle reportées dans le chapitre (III). Le spectre présenté sur la Figure (IV.2) permet d'identifier la structure de l'adsorbant [4].

Cette figure présente le diffractogramme de l'argile brute, d'après le diagramme DRX obtenu. L'argile présente une composition minéralogique et des distances inter-foliaires pratiquement identiques à la bentonite.

Tableau IV.1: Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia) [5]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
%	54.92	16.92	1.95	0.02	4.29	0.71	1.23	0.73	0.05	0.13

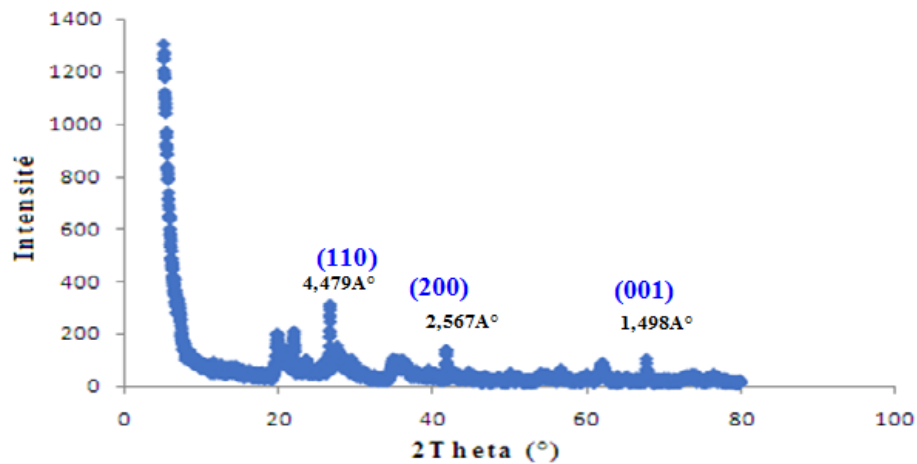


Figure IV. 2 : Diffractogramme de l'argile brute (bentonite)

D'après la figure, on constate : La bentonite est caractérisée par quatre pics, le premier est situé à 15.037 \AA (001) et les trois autres sont à 4.479 \AA (110), 2.567 \AA (200) et 1.498 \AA (001) [6]. Ce diffractogramme montre que les minéraux non argileux présents en quantités variables d'un échantillon à l'autre sont principalement du quartz avec des réflexions caractéristiques à $d_{001}=3.35 \text{ \AA}$ et 4.28 \AA , de la calcite ($d_{001} = 3.21 \text{ \AA}$), et des feldspaths ($d_{001} = 4.06 \text{ \AA}$) [7].

IV.3. Caractéristiques physico-chimiques du BM

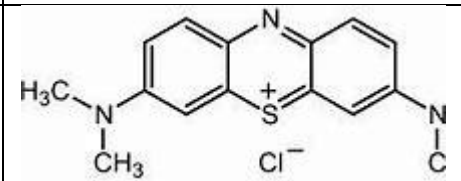
Le bleu de méthylène est un antiseptique à faible action fongicide et bactéricide. On en trouve dans beaucoup de pharmacie ou à défaut dans les drogueries et les magasins de produit chimiques. Son prix est d'environ 75 centimes ou 1 euro le gramme mais il n'en faut pas beaucoup pour traiter un bac. Il existe sous plusieurs formes : poudre (appelée aussi cristaux) qui se conserve aussi longtemps que vous le souhaitez et solution déjà prête mais qui ne se conserve pas plus de 3 mois.

Le dosage de ce produit est simple : 1,5 à 2 g pour 10 L d'eau de l'aquarium.



Figure IV.3 : Flacon du bleu de méthylène

Tableau IV.2 : Les principales caractéristiques physicochimiques du BM [6]

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
Dimensions (Å°)	15 (diamètre)
λ_{\max}	665 nm
Structure	

IV.4. Etalonnage de la solution

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV-visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) appartient à l'intervalle de 200 à 700 nm de la colorante BM. Nous avons étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption, tels que, la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la teneur de la solution en sels et la température. Les isothermes d'adsorption ont été calculées pour avoir un événement précis sur l'efficacité d'adsorption.

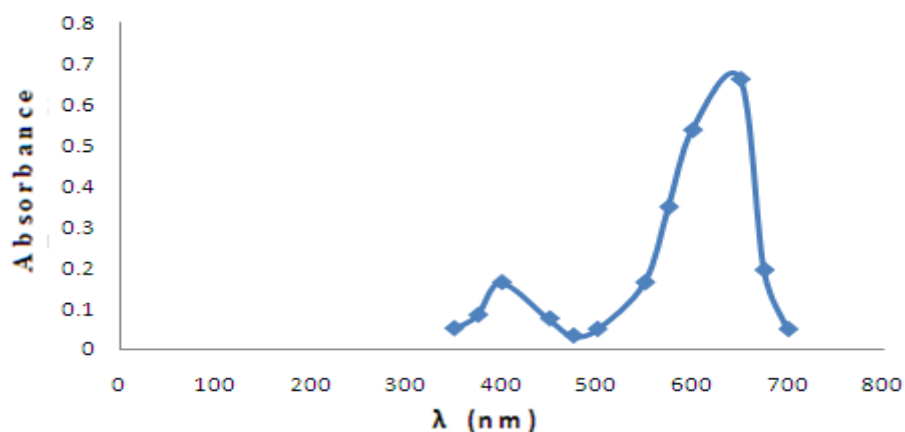


Figure IV.4: Longueur d'absorbance (λ_{\max}) du colorant Bleu de Méthylène

Cette figure montre que la longueur d'onde du maximum d'absorption de BM est $\lambda_{\max} = 650$ nm).

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert. Pour cela, nous avons tracé les

courbes d'étalonnage pour l'adsorbat utilisé à différentes concentration afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

L'absorbance est fonction de la concentration du soluté comme le montre la loi de Beer - Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot \lambda \cdot C$$

Tableau IV.3: Les valeurs d'étalonnages du BM

Concentration (mol/l)	0.12	0.25	0.38	0.5	0.62
Absorbance	0,0262	0,038	0,05	0.06	0.074

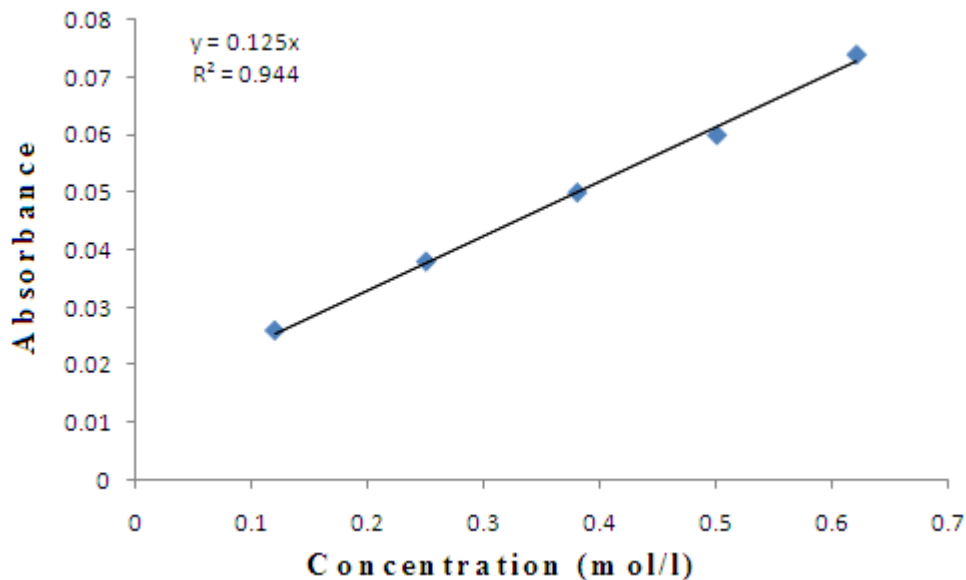


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène

IV.5. Caractéristiques du colorant Rouge Nylosan

Le colorant Rouge Nylosan N-2RBL (Acid Red 336) est un colorant anionique (acide) azoïque, portant un groupement de type sulfonate (SO_3^-). Il est cristallisé sous la forme de son sel de sodium [8]. Son nom selon la nomenclature est sodium 6-amino-5-[[4-chloro-3-[[[(2,4-diméthylphényl) amino] sulphonyl] phényl]azo]-4-hydroxynaphthalène-2-sulphonate (formule chimique : $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}$). Sa structure chimique est représentée sur la Figure (IV.6) et ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau (IV.3). Ce colorant nous a été fourni par la société TINDAL (Toiles Industrielles Algériennes) de M'sila. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau IV.4 : Propriétés du Rouge Nylosan N-2RBL

Index de Couleur : C.I.	Acid Red 336
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₄ O ₆ S ₂ , Na
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	587,97
λ_{\max} (nm)	502

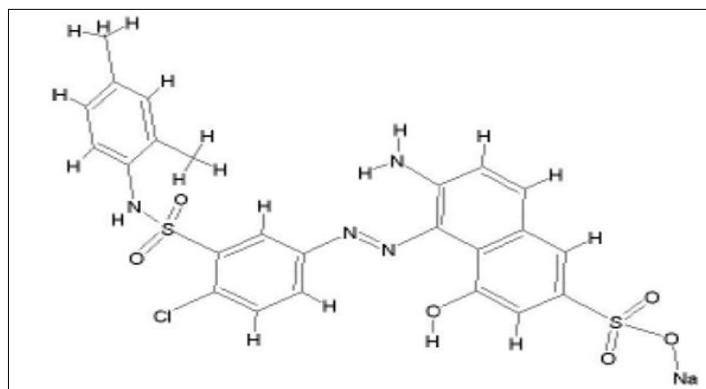


Figure IV.6 : Formule développée du Rouge Nylosan

IV.5.1. Spectre d'absorption en UV-visible

Le spectre d'absorption en UV-visible (Fig. IV.7) du colorant Rouge Nylosan N-2RBL (Acid Red 336) a été obtenu par un balayage spectral, entre 200 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100 mg/L. Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de Rouge Nylosan N-2RBL ($\lambda_{\max} = 502$ nm).

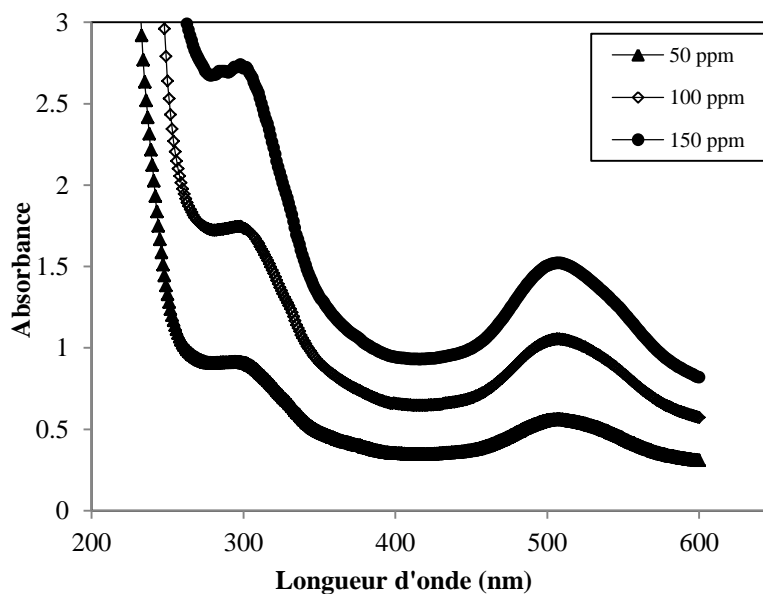


Figure IV.7 : Spectre d'absorption UV-visible du colorant étudié

IV.5.2. Courbe d'étalonnage du RN

Les concentrations des solutions du Rouge Nylosan N-2RBL ont été analysées en mesurant leurs absorbances à une longueur d'onde maximale A_{502} ($\lambda_{\max} = 502 \text{ nm}$).

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en Rouge Nylosan N-2RBL a été obtenue en utilisant des solutions de Rouge Nylosan N-2RBL de concentrations comprises entre 0,5 et 200 mg/L. Les données expérimentales rapportées sur la figure suivante indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration.

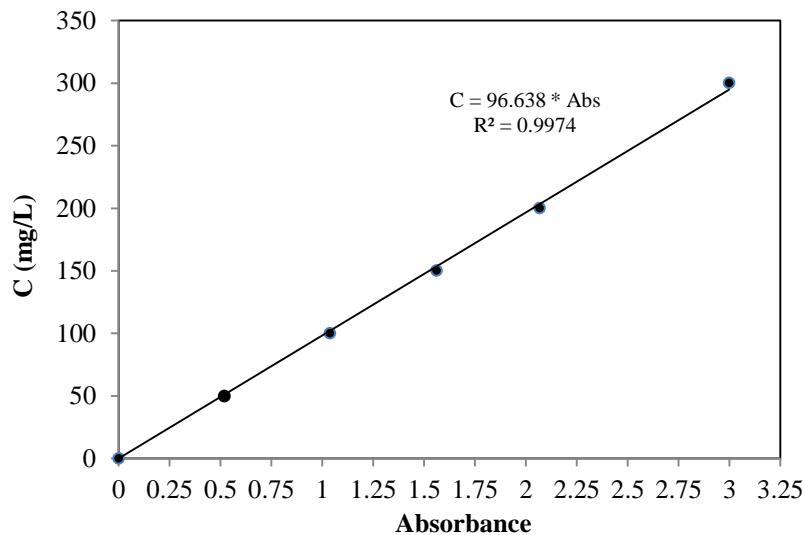


Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage du colorant au maximum d'absorption

IV.6. Suivi des paramètres en ligne

Les pH des échantillons prélevés sont mesurés par un pH mètre "Hanna, pH210" muni d'une électrode en verre contenant une solution de KCl de concentration 4M. La tension aux bornes des électrodes est enregistrée en continu. Le pH initial a été varié entre 3,46 et 9 en utilisant une solution de HCl (0,1 N) ou une solution de NaOH (2N).



Figure IV.9: Microprocesseur pH Mètre "Hanna pH 210"

Les mesures de conductivité sont effectuées à l'aide d'un conductimètre "Hanna, EC214 conductimètre".

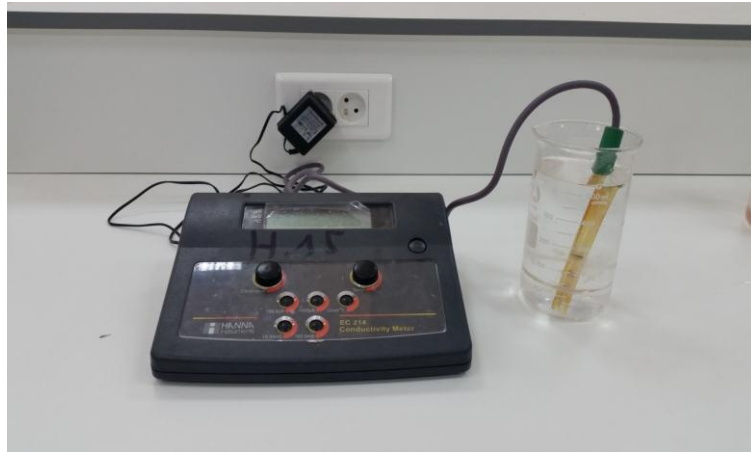


Figure IV.10 : Conductimètre "Hanna EC214 "

D'autres appareils ont été utilisés, tels que,

- **La balance** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC 32.
- **La centrifugeuse** : La séparation des mélange a été réalisé à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich avec une vitesse de 350 tr/min.
- **Plaque chauffante** : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque Heidolph, et la vitesse d'agitation est fixée à 300 tr/min.

IV.7. L'analyse chimique

Les mesures des indicateurs de la dépollution (turbidité, absorbance) sont effectuées sur les échantillons prélevés.

IV.7.1. Mesure de la turbidité

La turbidité est mesurée après décantation et sur le surnageant clair. Nous avons utilisé un appareil de type Hanna instruments "HI88703" comportant une diode infrarouge de longueur d'onde 890 nm et un détecteur de lumière réfléchi qui est un appareil à lecture directe pour la mesure de la turbidité. La mesure est basée sur l'absorption par les particules en suspension. L'unité utilisée pour la turbidité est la Néphélométrie Turbidity Unit (NTU).



Figure IV.11 : Turbidimètre "Hanna HI88703"

IV.7.2. Mesure de l'absorbance

L'absorbance des différents prélèvements se mesure sur le surnageant clair. Ces mesures se font en spectrométrie UV-visible de marque Shimadzu-2401 après la prise de ligne de base avec de l'eau déminéralisée (Fig. IV.12). L'absorbance permet d'estimer la coloration des effluents de façon indirecte.



Figure IV.12: Dispositif représentant le spectrophotomètre utilisé

Le rendement d'élimination de la turbidité **Turb** (%) est déterminé par la relation suivante :

$$\mathbf{Turb\ (\%)} = \frac{(\mathbf{Turb}_i - \mathbf{Turb}_f)}{\mathbf{Turb}_i} \cdot 100$$

$Turb_i$ et $Turb_f$ sont les turbidités de la solution avant et après traitement en NTU.

L'efficacité d'élimination de la couleur **Abs** (%) est exprimée comme suit:

$$\mathbf{Abs\ (\%)} = \frac{(\mathbf{Abs}_i - \mathbf{Abs}_f)}{\mathbf{Abs}_i} \cdot 100$$

Abs_i et Abs_f sont les absorbances de la solution avant et après traitement.

Partie II :
Matériel, Méthodes et Résultats

Chapitre V

Résultats et discussions

Chapitre V: Résultats et discussions

V.1. Introduction

Ce chapitre rassemble tous les résultats des expériences menées sur l'élimination du colorant Bleu de méthylène (BM) en utilisant l'argile brute et le charbon actif comme adsorbants, et le suivi de la cinétique d'adsorption sur des résultats obtenus pour l'élimination du colorant Rouge nylosan (RN) par électrocoagulation.

A titre d'information, le procédé d'électrocoagulation (EC) est semblable à la coagulation-floculation chimique, mais le coagulant qu'on ajoute dans cette dernière technique est formé *in-situ* par la dissolution du métal des électrodes utilisés (Al, Fe en général) en imposant un courant électrique entre ces deux électrodes solubles immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer. Les ions formés (Fe_3^+ , Al_3^+) réagiront par la suite en solution avec les ions OH^- pour former des hydroxydes métalliques ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Ces derniers réagissent comme un coagulant permettant la coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer.

Les cinétiques d'élimination décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption de BM, pour une concentration initiale de 100 mg/L, avec des masses d'argiles brute et de charbon activé.

V.2. Analyse d'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile brute

V.2.1. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence de la masse de la concentration du pH et en fin du temps de contact sur sa rétention.

Les expériences se sont déroulées à une température constante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$),

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation:

$$Q_{\text{ads}} = (C_0 - C_t) * m/V \quad \dots\dots\dots (V.1)$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant en mg/g

C_0 : concentration initiale en mg/L

C_t : concentration du surnageant à l'instant t en mg/L

m : masse de l'adsorbant (argile) introduite en g

C_e : concentration du surnageant à l'équilibre en mg/L

V: Volume total de l'échantillon en L.

V.2.2. Effet de la masse de l'adsorbant sur la concentration à l'équilibre de l'adsorbat

Une solution de bleu de méthylène (BM) à une concentration de 100 mg a été préparée au laboratoire. Dans chaque essai, on prend 50 mL de la solution à laquelle on ajoute une masse de l'argile brute sous une agitation fixée à 100 tr/min. L'expérience commence dès que la solution entre en contact avec le solide. Des retenues sont réalisées chaque deux heures pour lire les valeurs de l'absorbance. Les valeurs de l'absorbances sont transformées en pourcentage de BM décoloré.

L'effet de la masse d'argile brute et du charbon activé a été étudié en testant différentes valeurs : 0.02 - 0.04 - 0.06 - 0.08 - 0.1 g. Les expériences ont été menées sous les conditions suivantes : 20°C, 100 tr/min et on a mis en contact les différentes masses du solide avec des masses d'argiles brute et de charbon activé à chaque fois 50 mL de la solution BM à $3.12 \cdot 10^{-4}$ M.

La figure (V.1) montre la variation de la concentration à l'équilibre (C_e) en fonction des différentes masses du solide.

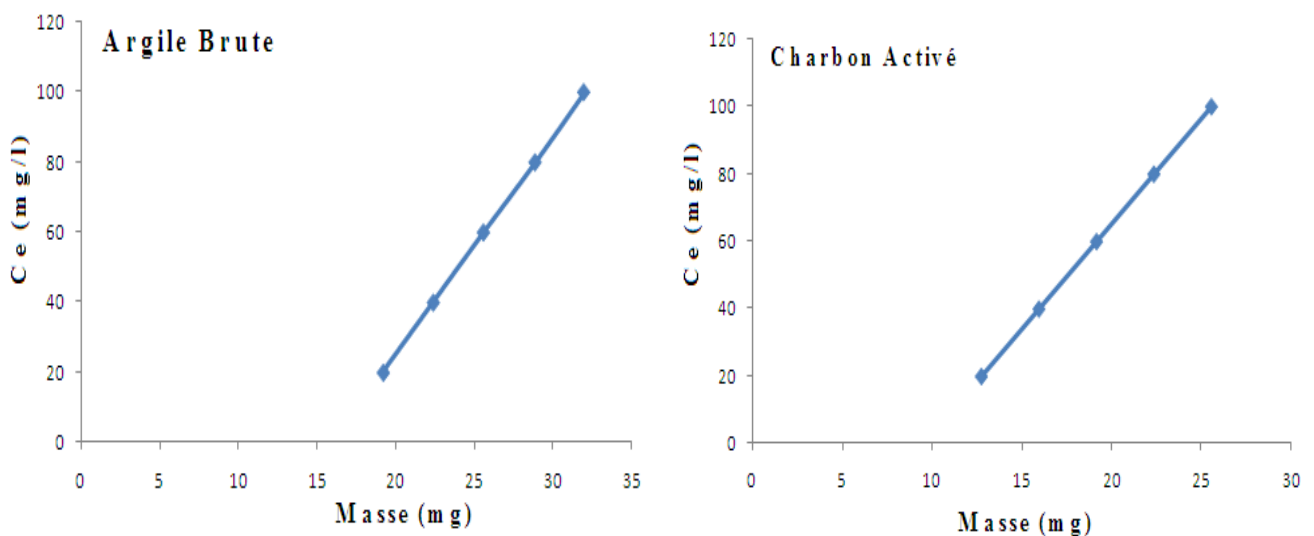


Figure V.1 : Effet de la masse du solide sur la concentration à l'équilibre

Les résultats montrent qu'il y a un effet important de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de colorant. Il apparaît à travers les résultats, que pour la même concentration de 100 mg/L de BM pendant un temps de contact de 120 min, une augmentation de la masse d'argile et du charbon activé de 15 à 55 mg entraîne une augmentation d'adsorption de la concentration adsorbée exprimée en mg d'adsorbat.

V.2.3. Effet de la concentration initiale du colorant

Les expériences se sont déployées à une température constante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), dans une série des flacons de 50 mL de solution de chaque colorant de concentration initiale égale à : 20, 25, 35 mg/L à pH acide pour le charbon activé et à pH basique pour l'argile, et avec une masse variable. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour déterminer les concentrations à l'équilibre du colorant pour les différents supports, les échantillons sont centrifugés pendant 10 minutes, puis les surnageants sont immédiatement dosés par un spectrophotomètre U-visible à des longueurs d'onde de 550 nm.

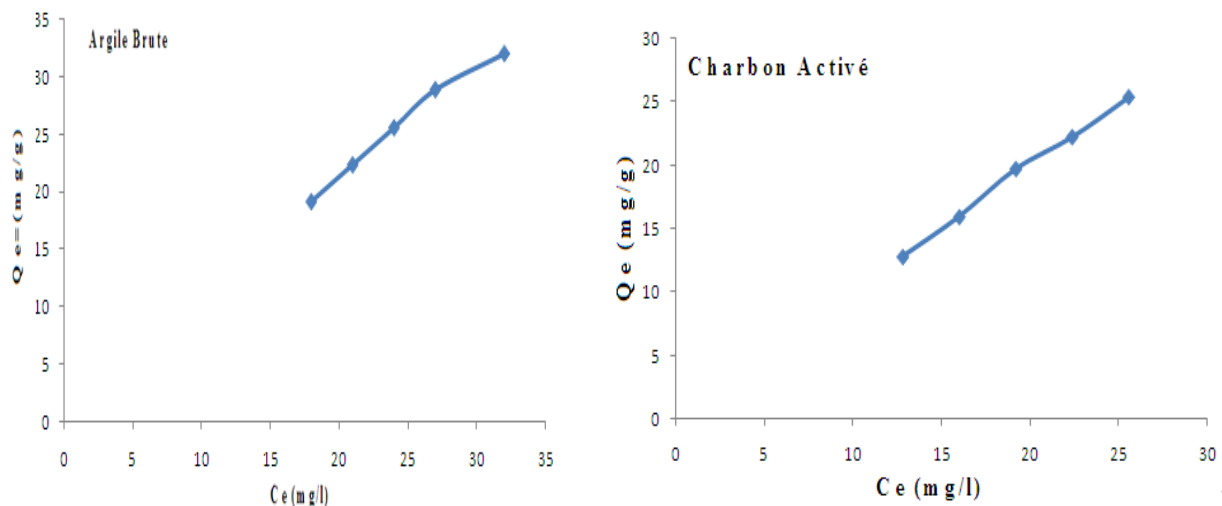


Figure V.2 : Effet de la concentration initiale

Les résultats acquis à l'issue de ces expériences montrent que :

- L'évolution de la capacité de maintien de BM sur les différents adsorbants utilisés en fonction de la concentration à l'équilibre possède la forme des courbes de saturation, mais l'adsorption sur ces adsorbants se manifeste différemment.
- Pour l'argile, la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation de BM est moins rapide qui manifeste pour une deuxième phase de saturation.
- Pour le charbon activé, la fixation de BM est très rapide, la saturation est totale et l'équilibre cinétique est constant.

V.2.4. Etude cinétique d'adsorption de BM en phase solide

1) Calcul du taux de décoloration

Pour déterminer le taux de décoloration de la colorante éosine sur les deux supports (argile et charbon actif) nous avons utilisé l'équation suivante.

$$T (\%) = 100 * (C_0 - C_e)/C_0 \quad \dots\dots\dots (V.2)$$

Avec :

T% : taux de décoloration

C₀: concentration initiale en mg/L.

C_e: concentration du surnageant à l'équilibre en mg/L.

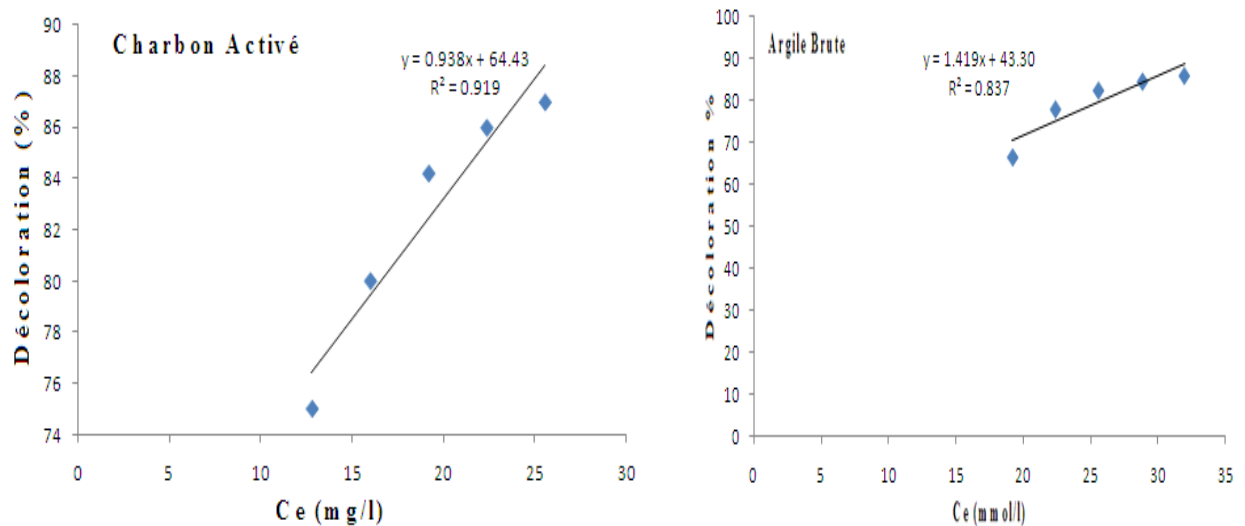


Figure V.3 : Taux de décoloration de BM sur l'argile brute et charbon activé

La figure (V.3) représente les rendements d'élimination de BM sur deux adsorbants mise en contact sur un volume de 50 mL pendant un intervalle de temps (5, 10, 15, 20, 24h). On observe un pourcentage d'élimination élevé de BM sur le support argile brute, soit un pourcentage de 92%, en compte partie l'élimination de BM sur charbon activé est de 80 %, mais en dévisage une grande affinité d'adsorption du colorant selon le coefficient de détermination (R^2) ; d'où :

$$R_{\text{Charbon activé}} > R_{\text{argile brute}}$$

V.2.5. Effet du pH

Le pH joue un rôle suprême dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux. Le mécanisme d'interaction entre les colorants et les différents adsorbants utilisés changent selon le pH de la solution [6,7]. Le pH de la solution de BM sans aucun ajout de l'argile brute et du charbon actif est de 6,7. Les expériences ont été menées en utilisant de BM à 100 mg.

Pour déterminer les pH des concentrations à l'équilibre du colorant pour les différents supports, les échantillons sont centrifugés pendant 10 minutes, puis les surnageants sont immédiatement dosés par un spectrophotomètre U-visible à des longueurs d'onde de 550 nm.

Les résultats sont montrés sur la figure (V.4).

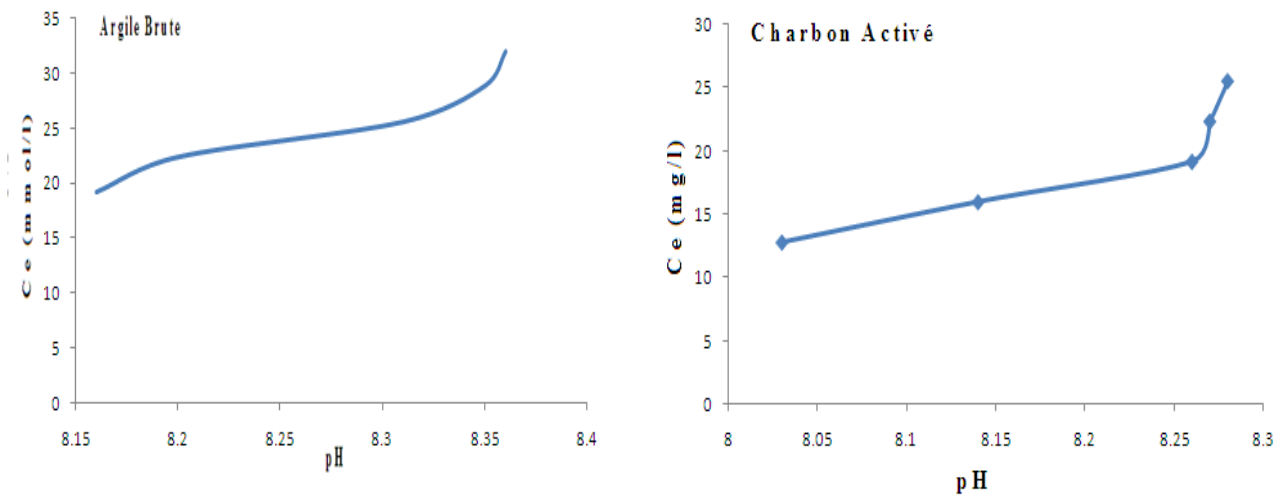


Figure V.4 : Effet du pH sur la décoloration de BM

Les résultats montrent clairement une augmentation de la décoloration de BM en milieu basique pour l'argile brute, en parallèle une augmentation de décoloration du colorant du pH en milieu acide pour le charbon activé. On peut dire que l'effet du pH sur l'adsorption du colorant peut être expliqué par la différente structure des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre ces adsorbants et adsorbats [9].

V.2.6. Influence du temps de contact

Les résultats obtenus sur ces expériences ont montré que (Fig. V.5) :

De la mise en contact d'une suspension d'adsorbant avec un colorant, résulte une interaction [9]. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. La figure (V.5) montre que la vitesse d'adsorption est rapide pour les deux adsorbants. La cinétique d'adsorption évolue en fonction du temps.

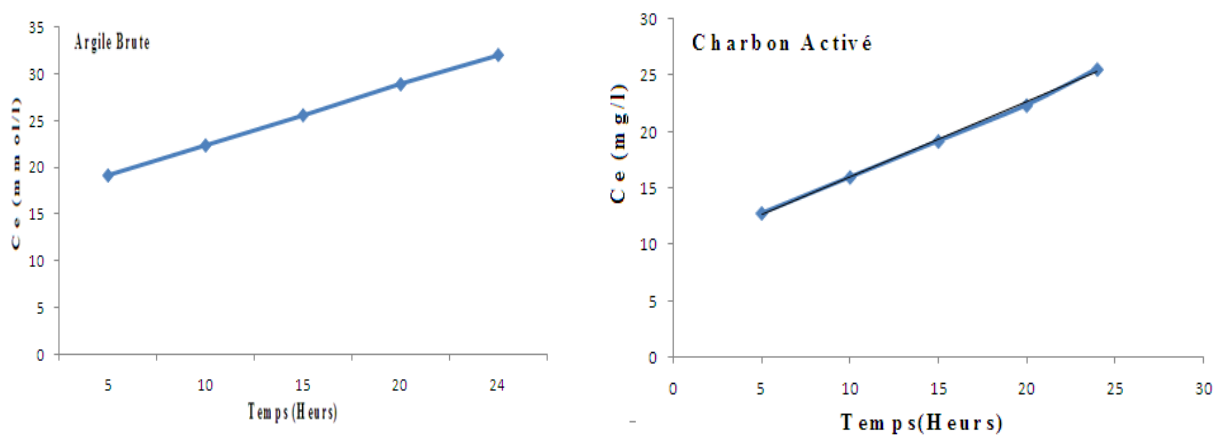


Figure V.5 : Influence du temps sur l'élimination de BM

Nous pouvons conclure que dans ces conditions pseudo-équilibres, la quantité adsorbée du colorant par les deux adsorbants en fonction du temps augmente à chaque fois le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant augmente. La diffusion des molécules de colorant en solution à travers la surface de l'adsorbant est à l'origine de l'augmentation de la concentration à l'équilibre [11].

V.3. Modèles cinétiques d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants organiques et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats dénommés selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [12].

Modèle de Freundlich

$$\text{Log}(Q_e) = \text{Log}(k_f) + \frac{1}{n} * \text{log}(C_e) \quad \dots\dots\dots (V.3)$$

Modèle de Langmuir

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{k * Q_m * C_e} \quad \dots\dots\dots (V.4)$$

Avec :

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

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

k : Constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté/adsorbant (L/mg) pour le modèle de Langmuir.

k_f et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un soluté donné pour le modèle de Freundlich.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de deux adsorbants dans une solution colorée (BM) de différentes concentrations allant de 25 à 100 mg/L. L'adsorbant et l'adsorbant ont été mis en contact pendant 5 heures sous une agitation de 200 tr/min. Après analyse des surnageants et détermination des concentrations à l'équilibre, nous avons suivi, d'une part l'évolution de $\text{Log}(Q_e)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$ selon le modèle de Freundlich et d'autre part, l'évolution de $(1/Q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ selon le modèle de Langmuir. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (V.6) et (V.7).

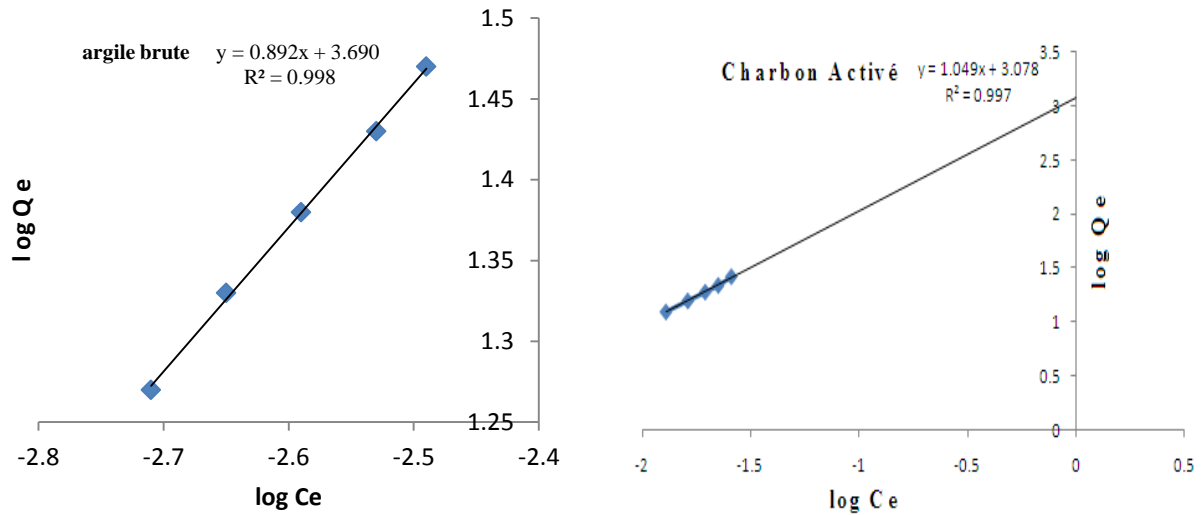


Figure V.6 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich calculées par régression linéaire (Tableau V.1).

Tableau V.1 : Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir et de Freundlich

Isothermes	Paramètres	Argile	charbon
Freundlich	k_f	$3.9 * 10^{-4}$	3.1
	n	0.875	0.953
	R^2	0.990	0.997
Langmuir	k	0.25	0
	R^2	0.998	0.999

Les valeurs des coefficients de régression indiquent que le processus d'adsorption du BM est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Langmuir (avec d'excellents coefficients de régression linéaire (R^2) qui sont très proches de l'unité.

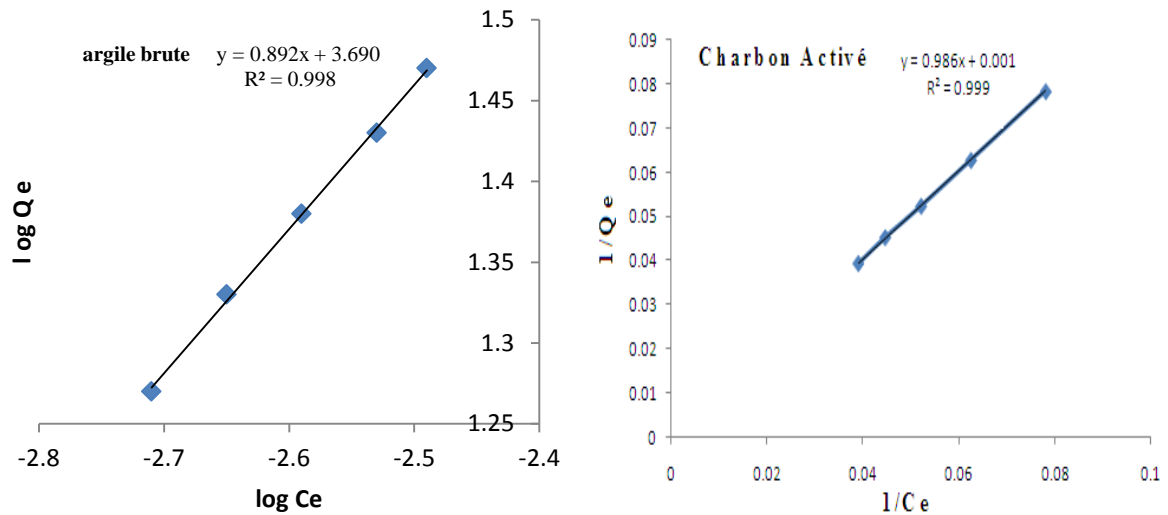


Figure V.7 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir

V.4. Etudes cinétiques d'adsorption du Rouge nylosan (RN) par électrocoagulation (EC)

Dans cette partie, deux isothermes d'adsorption à savoir, des modèles de Freundlich et de Langmuir ont été appliquées sur des données d'élimination du colorant Rouge nylosan par électrocoagulation (EC) (Fig. V.8) pour établir le rapport entre les quantités du colorant adsorbées sur l'hydroxyde d'aluminium formé au cours de la dissolution des électrodes en aluminium, et la concentration d'équilibre dans l'électrolyte contenant des ions du polluant.

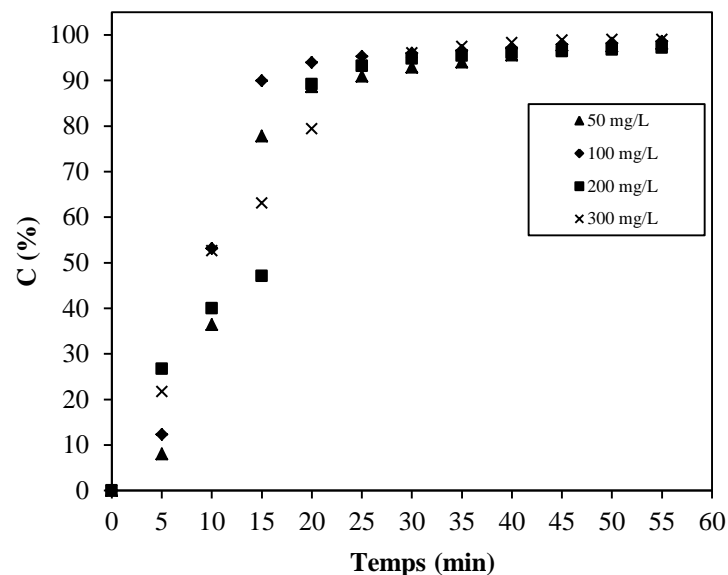


Figure V.8 : Evolution du taux d'élimination du colorant pour différentes concentrations initiales : densité de courant $j = 300 \text{ A/m}^2$, $Q = 15 \text{ L/h}$, pH initial = 7.74, $\kappa = 2.5 \text{ mS/cm}$

V.4.1. Isothermes de Langmuir et de Freundlich

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées comme une constante sans dimension (R_L). Elle est donnée par la relation ci-dessous [13].

$$R_L = \frac{1}{1+(k+C_0)} \quad \dots\dots\dots (V.5)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale (mg/L)

k : Constante de Langmuir.

Les valeurs de (R_L) entre 0 et 1 indiquent une favorable adsorption.

Selon les équations (V.3 et V.4), les polluants sont adsorbés sur la surface des hydroxydes métalliques générés lors du processus d'électrocoagulation. Le Tableau (V.2) et les Figures (V.9 et V.10) représentent les études d'équilibre des isothermes de Langmuir et Freundlich.

Tableau V.2: Les paramètres d'isothermes d'adsorption du Rouge nylosan sur l'aluminium à une densité de courant de 300 A/m²

Isotherme de Langmuir				Isothermes de Freundlich		
Q_m (mg/g)	k (L/mg)	R_L	R^2	k_f	n	R^2
1.97	0.89	0.02	0.92	0.949	2.646	0.93

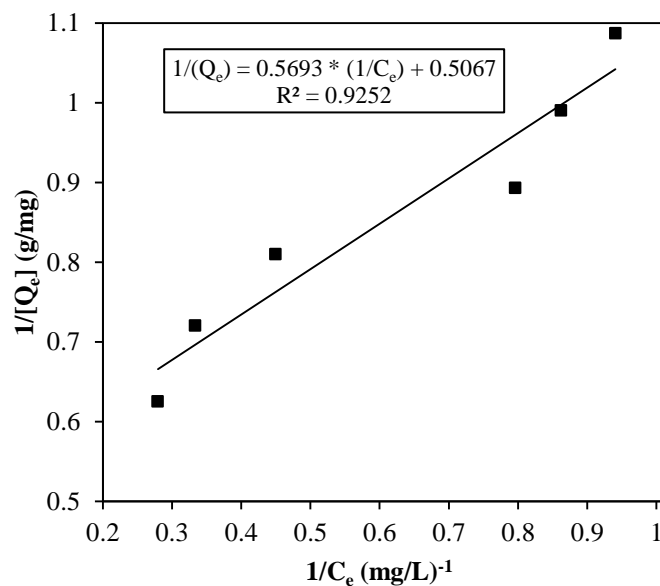


Figure V.9 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir : $C_0 = 50 \text{ mg/L}$

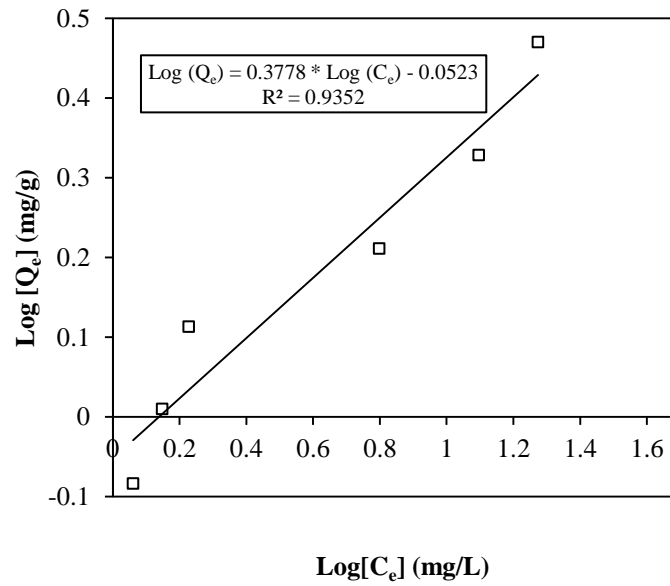


Figure V.10 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich : $C_0 = 50 \text{ mg/L}$

V.4.2. Effet de la concentration initiale du colorant

Les résultats des études d'équilibre des isothermes de Langmuir et de Freundlich sur les autres concentrations initiales du colorant (100, 200, 300 mg/L) sont illustrées sur les figures suivantes.

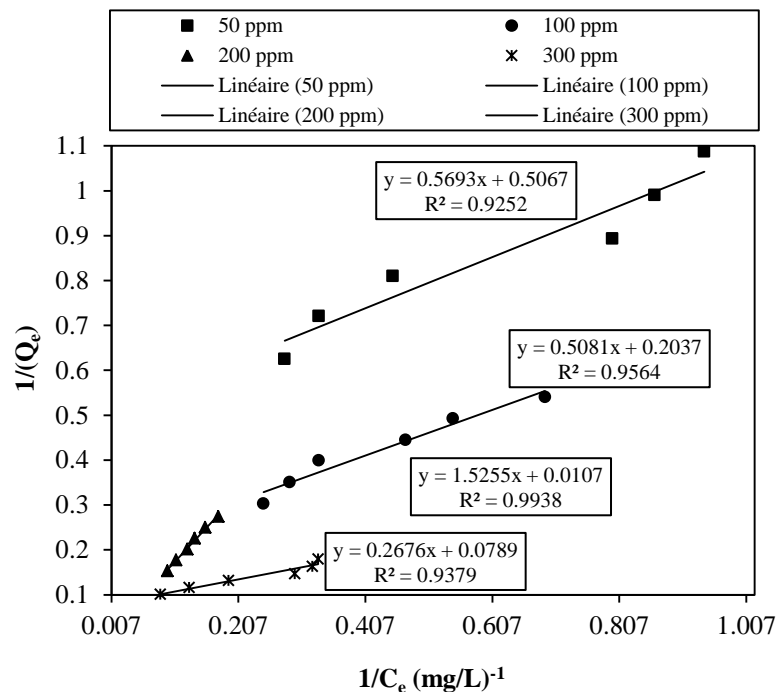


Figure V.11 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir

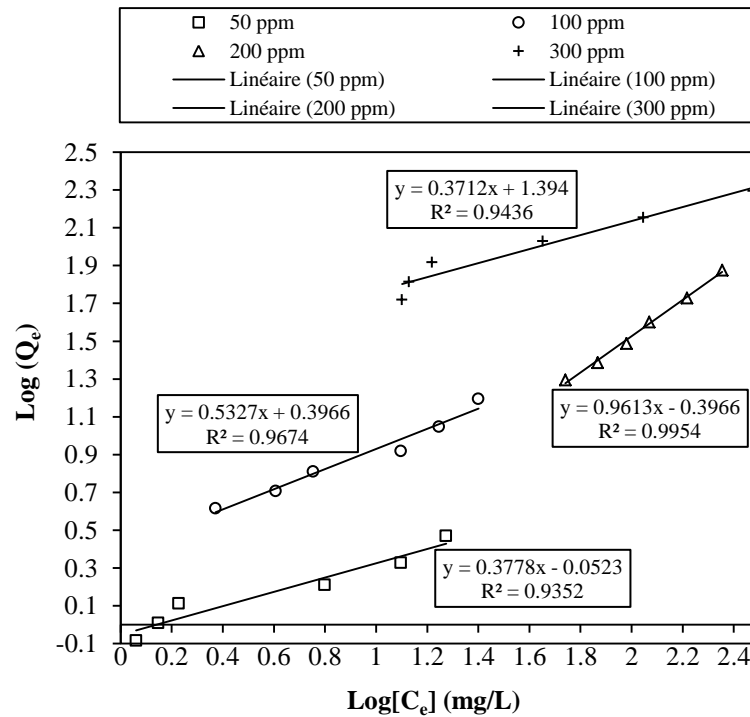


Figure V.12 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich

Selon les résultats trouvés, l'adsorption du Rouge nylosan a été bien adaptée pour les deux modèles d'adsorption, et les résultats étaient en bon accord avec les données expérimentales, et ce pour toutes les concentrations initiales étudiées.

V.5. Conclusion partielle

Les résultats expérimentaux ont montré que le processus d'adsorption dépend du pH de la solution et de la concentration initiale du colorant.

L'étude cinétique de l'adsorption du colorant BM sur l'argile brute et le charbon actif montre que le processus d'adsorption est très rapide. Cette adsorption a été décrite de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et Freundlich.

L'application des deux modèles d'adsorption sur l'abatement du Rouge nylosan par EC a montré que les résultats suivent bien la cinétique d'adsorption pour les deux modèles. Cela confirme la présence du phénomène d'adsorption dans le procédé d'EC.

References bibliographiques

- [1] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Shiri, Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine. *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (5) (2016) 1741-1750.
- [2] Lecloux, *Mem.Soc.Roy.Sci.,Bel., Serie 1* (1971) 169.
- [3] Ali. Rachini, Nanocomposites argiles – photopolymères : préparation, caractérisation et applications. *Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux*. Université de Haute Alsace, (2007).
- [4] F. Gomri, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. Université de Ferhat Abbas Sétif, (2010).
- [5] S. Sahnoun, Synthèses, caractérisations et application des argiles organophiles. Université de Ferhat Abbas Sétif, (2011).
- [6] P. Gossart, Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds. Etude structurale et analytique de molécules modèles. *Thèse doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (2001).
- [7] H.Z. Boudiaf, Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques. *Thèse de doctorat en Génie Chimique*. Université Ferhat Abbas Sétif, (2011).
- [8] Y. Bulut, H. Aydın A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194 (2006) 259–267.
- [7] A. Goudarzi, G. Motedayen Aval, R. Sahraei, H. hmadpoor, Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells, *ThinSolid Films*, 516 (2008) 4953–4957.
- [8] A. Messaad et M. Abbas, Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants des eaux usées de l'industrie textile. *Mémoire de fin d'études, Master en Hydraulique urbaine*, Université de M'sila, (2017).
- [9] E. Errais et al., Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, 275 (2011) 74–81.
- [10] M. Collins, Etude des effets de nanoparticules de silice sur la détection électrochimique des ions à l'interface liquide-liquide. *Thèse Doctorat*, Université de Lorraine, (2011).
- [11] F. Deniz, S.D. Saygideger, *Desalination*, 262 (2010) 161.
- [12] Z. Meçabih, S. Kacimi, B. Bouchikhi, *Revue des Sciences de l'Eau*, 19 (1) (2006).
- [13] N.M. Ghalwa, A.Z. Musabeh, N.B. Farhat, Performance Efficiency of Electrocoagulation Adsorption Process of Oxyfluorfen Herbicide from Aqueous Solutions Using Different Anodes. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 7 (448) (2017). [Doi: 10.4172/2161-0525.1000448](https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000448)

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude qui a porté sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène en utilisant l'argile brute et le charbon actif a abouti aux conclusions suivantes :

a) Pour l'argile brute

- La masse idéale pour une meilleure adsorption est 33 mg d'argile.
- La température affectant l'adsorption qui a un rôle positif est de 25 °C.
- Les résultats étaient meilleurs pour un pH de 8.38 ; ce qui est supérieur à celui de la solution du bleu de méthylène (pH = 6.47).

b) Pour le charbon actif

- La masse idéale pour une meilleure adsorption est 33 mg.
- La température affectant l'adsorption qui a un rôle positif est de 24 °C.
- Les résultats étaient meilleurs pour un pH de 8.28.

Les résultats expérimentaux ont montré que le processus d'adsorption dépend du pH de la solution et de la concentration initiale du colorant ; la quantité de colorant adsorbée par gramme d'argile brute ou le charbon actif augmente avec le pH et la concentration initiale du colorant. L'étude cinétique de l'adsorption du colorant BM sur l'argile brute et le charbon actif a montré que le processus d'adsorption se déroule très rapidement.

L'adsorption isothermique du colorant BM sur l'argile brute et le charbon actif a été décrite de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du colorant BM sur les argiles brutes et le charbon actif est un processus endothermique automatique.

Les capacités d'absorption maximales, déterminées à partir des isothermes de Langmuir, sont respectivement de 29.98 et 25.58 (mg/g) pour l'argile brute et le charbon actif. Ces valeurs montrent que l'argile brute a une meilleure capacité d'absorption, car elle a un pourcentage plus élevé de fracture d'argile.

L'application des deux modèles d'adsorption sur l'élimination du Rouge nylosan par EC a montré que les résultats étaient en bon accord avec les données expérimentales, et ce pour toutes les concentrations initiales étudiées.

A titre de perspectives :

- Etudes approfondies sur l'adsorption en utilisant d'autres adsorbants naturels.
- Utilisation des boues formées lors de l'EC comme adsorbants.
- Etude de l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption.
- Etude du couplage adsorption – photocatalyse.