

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOU MAMMERI
TIZI OUZOU**



**FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**MEMOIRE DE MAGISTER
Spécialité : Chimie
Option : Chimie de l'environnement**

Présenté par

M^{elle} OUBAGHA NOURA

Intitulé

**DECONTAMINATION DES EAUX CONTENANT LES COLORANTS
TEXTILES ET LES ADJUVANTS
PAR DES MATERIAUX NATURELS ET SYNTHETIQUE**

Devant le jury composé de :

M^r KADI Hocine ;	Professeur ; UMMTO	Président
M^r MECHERRI Med-Oimar	Professeur ; UMMTO	Rapporteur
M^r MOUSSAOUI Ramdane;	M.C. (A); UMMTO	Examineur
M^r ELIAS A/Hamid ;	M.C.(A); UMMTO	Examineur
M^r TEZKRAT Said;	M.C.(A); UMMTO	Examineur
M^{me} LEMLIKCHI Wahiba ;	Chargée de cours; UMMTO	Invitée

Soutenu le 15 / 11 / 2011

Remerciements

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

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction du Pr M .O.MECHERRI.

*J'exprime ma profonde gratitude au Directeur du LCAGC Monsieur **S.TEZKRATT**, Maître de Conférences à l'UMMTO, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et ma reconnaissance pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je tiens à remercier Madame **W.LEMLIKCHI**, Maître Assistante chargée de cours à l'UMMTO, pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité et pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **M.O.MECHERRI**, professeur à l'UMMTO, pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire.*

*Je dois toute ma reconnaissance à Monsieur **H.KADI**, Professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur **R.MOUSSAOUI**, Maître de conférences à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **A.ELIAS**, Maître de conférence à l'UMMTO, d'avoir témoigné de l'intérêt à ce travail et de faire partie du jury.*

Dédicaces

A toute ma famille

A ma mère en particulier qui m'a beaucoup encouragée

A mon père

A mes soeurs et frères

A mes neveux et mes nièces

(GAYA, MASSI, LILYA, MAYA, ELIAS)

A tous mes amis (es)

En particulier Nadjia, Taous Ouldameur et toute sa famille

Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir.

Antoine De Saint-Exupéry

Résumé

Les activités de l'entreprise de textile COTITEX de Draa-Ben Khedda génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants synthétiques. Comme ils sont utilisés en excès pour améliorer la teinture, ils présentent une forte coloration foncée et une haute toxicité pour les eaux. Ces effluents nécessitent donc un traitement préalable permettant une diminution de la charge polluante avant d'être déversés dans le milieu naturel.

Le procédé classique de coagulation-floculation génère des masses considérables et non négligeables de boues au fond du bassin qui posent un problème de gestion de déchets. Le coagulant colfloc RD a donné ainsi un rendement d'élimination de seulement 45% après 1h de sédimentation.

L'objectif de notre travail est de déterminer les conditions optimales, basées sur les effets de la variation de la quantité des matériaux phosphatés ajoutés (TCP ou Hap) et de celle des colorants en fonction de temps, pour l'élimination de ces derniers par coprécipitation avec les matériaux phosphatés en solution aqueuse.

Les résultats des analyses MEB et IR des échantillons solides, montrent une forte interaction des colorants avec les surfaces des matériaux phosphatés. La fixation se fait selon un mécanisme d'adsorption sur surface. Nous nous sommes intéressés à décontaminer les effluents industriels rejetés, issus des bains de traitement de l'Entreprise avec des matériaux phosphatés. Les résultats trouvés nous ont permis de déduire que les produits phosphatés sont efficaces pour la décontamination d'effluents industriels réels.

Des matériaux à faible coût, sous leurs formes naturelles et modifiées, ont déjà été étudiés comme adsorbants alternatifs pour les colorants. C'est ainsi que les boues d'hydroxydes métalliques des déchets se sont avérés être des adsorbants intéressants pour certains colorants mais leurs performances sont moindres pour le traitement d'effluents de teinture des textiles. Dans cette optique, une étude de l'adsorption de deux colorants organiques utilisés dans l'industrie textile a été ainsi réalisée en mode batch sur de l'hydroxyde de cadmium pour simuler l'action des hydroxydes présents dans les boues de traitement des effluents métalliques. Un taux d'adsorption de 99% a ainsi été obtenu pour les colorants sur $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en solution aqueuse.

Mots-clés: Co-précipitation, adsorption, colorants textiles, matériaux phosphatés, $\text{Cd}(\text{OH})_2$,

Abstract

The activities of the COTITEX textile company of Draa BenKhedda generate significant wastewater pollution. These effluents are overloaded with synthetic dyes. As they are used in excess to improve the dyeing, they have a strong dark color and high toxicity to water. These effluents require pre-treatment thus allowing a reduction in pollution load before being discharged into the environment. The conventional coagulation-flocculation process generates considerable amounts and significant sludge at the bottom of the basin which pose a problem of waste management. Accordingly, the coagulant “colfloc RD” gave a removal efficiency of only 45% after 1 hour of sedimentation.

The aim of our study is to determine the optimal conditions base on the effects of variation with time of the quantity of added phosphate (TCP or Hap) and those of dyestuffs, for the elimination of the latter by coprecipitation with phosphate materials in aqueous solution.

The results of SEM and IR analysis of solid samples show a strong interaction of dyes with the surfaces of phosphate materials. The uptake is an adsorption mechanism on the surface. We investigated the decontaminating of industrial effluents rejected from the bath process of the Company with phosphate materials. The results allowed us to deduce that the phosphate products are effective for the decontamination of real industrial effluents.

Low cost materials, in their natural and modified forms, have been studied as alternative adsorbents for dyes. Accordingly, the metal hydroxide sludge wastes were found to be interesting adsorbents for some colors but their performance is lower for the treatment of textile dyeing effluents. In this aim, a study of the adsorption of two organic dyes used in the textile industry was thus carried out in batch mode on the cadmium hydroxide to simulate the action of hydroxides present in the wastewater treatment metal sludges. Adsorption rate of 99% were thence obtained for the dyes with Cd (OH)₂ in aqueous solution.

Keywords: Coprecipitation, adsorption, textile dyes, phosphate materials, sludges, Cd(OH)₂,

Sommaire

Listes des figures	A
Listes des tableaux	F
Glossaire	G
Abréviations	H
Introduction générale	1

Chapitre I. Généralités sur la Pollution

I-1. Définitions	4
I-1-1. Définition du dictionnaire Larousse	4
I-1-2. Définition admise par le comité scientifique officiel de la maison blanche.....	4
I-2. Classification des termes concernant la pollution	4
I-2-1. Selon le type de polluant	5
I-2-1-1. Pollution physique	5
I-2-1-2. Pollution chimique.....	5
I-2-1-3. Pollution biologique	5
I-2-2. Selon l'origine de la pollution	5
I-2-2-1. Pollution domestique	5
I-2-2-2. Pollution urbaine	6
I-2-2-3. Pollution agricole	6
I-2-2-4. Pollution industrielle	6
a) Description succincte de l'industrie textile	7
b) Utilisation de l'eau dans l'industrie textile	8
c) Caractéristiques des effluents industriels textiles	9
d) Les polluants présentés dans l'eau	10
I-3. Conséquences de la pollution	12
I-3-1. Conséquences sanitaires	12
I-3-2. Conséquences écologiques	12
I-3-3. Conséquences esthétiques	12
I-3-4. Conséquences agricoles	13
I-3-5. Conséquences industrielles	13

Chapitre II. Généralités sur Les colorants

II-1. Historique des colorants	14
II-2. Généralités	14
II-3. Utilisation des colorants	15
II-4. Classification des colorants	16
II-4-1. Classification technologique (ou appellation usuelle)	16
II-4-2. Classification technique	16
II-4-2-1. Les colorants naturels	17
II-4-2-2. Les colorants synthétiques	17
II-4-3. Classification chimique	17
II-4-3-1. Les Colorants azoïques	18
II-4-3-2. Les colorants anthraquinoniques	18
II-4-3-3. Les colorants du diphenylamine et du triphenylméthane	19
II-4-3-4. Les colorants polyméthiques	19
II-4-3-5. Les colorants au soufre	20
II-4-3-6. Les colorants d'alambic	20
II-4-3-7. Colorants Phtalocyanines	20
II-4-3-8. Les colorants quinoléiques	21
II-4-3-9. Les colorants indigoïdes	21
II-4-3-10. Les colorants xanthènes	22
II-4-3-11. Les colorants nitrés et nitrosés.....	22
II-4-4. Classification tinctoriale	23
II-4-4-1. Colorants réactifs	23
II-4-4-2. Colorants directs	23
II-4-4-3. Colorants dispersés	24
II-4-4-4. Les colorants acides ou anioniques	24
II-4-4-5. Les colorants basiques ou cationiques	25
II-4-4-6. Les colorants à mordants	25
II-4-4-7. Les colorants de cuve	25
II-5. Mécanisme de fixation des colorants	26
II-6. Toxicité des colorants	27
II-6-1. Toxicité des colorants azoïques	28
II-6-2. Toxicité des triphenylméthanes	28
II-6-3. Toxicité des colorants Indigoïdes	29

II-6-4. Toxicité des colorants xanthènes	29
II-7. Colorants textiles, environnement et santé	29
II-7-1. Les dangers potentiels	30
II-7-2. Les Dangers à long terme	31
II-8. Méthodes de traitement des effluents textiles	32
II-8-1. Méthodes physiques de traitement	32
a) Filtration sur membrane.....	32
b) Adsorption sur charbon actif	32
II-8-2. Méthode physico-chimique de traitement	33
II-8-3. Méthodes chimiques	33
II-8-4. Méthodes biologiques de traitement des textiles	34
a) Traitement aérobie	34
b) Traitement anaérobie	34

Chapitre III : Sorption et Adsorbants

III-1. Le phénomène de la co-précipitation.....	35
III-1-1. Définitions	35
III-1-2. Classification des phénomènes de co-précipitation	35
III-1-2-1. Les mécanismes d'incorporation	35
a) Adsorption de surface	35
b) Formation de cristaux mixtes	36
c) Occlusion.....	36
d) Le piégeage mécanique	36
III-1-2-2. Les limitations cinétiques	36
III-2. Le phénomène d'adsorption.....	36
III-2-1. Définition	36
III-2-2. Classification des phénomènes d'adsorption	37
III-2-2-1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	37
III-2-2-2. Adsorption physique (ou physisorption)	37
III-2-3. Description du mécanisme d'adsorption	37
III-2-3-1. Isothermes d'adsorption	38
III-2-3-2. Classification des isothermes d'adsorption	38
III-2-3-3. Modèles principaux d'isothermes	41

a) Isotherme de Langmuir	41
b) Isotherme de Freundlich	42
c) Isotherme de Nernst.....	42
III-3. Les Matériaux phosphatés	43
III-3-1. Origine	43
III-3-2. Les phosphates de calcium	43
III-3-2-1. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP)	44
a) Structure cristallographique de l'hydroxyapatite.....	44
b) Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatite en solution aqueuse.....	45
c) Les propriétés chimiques et physiques caractéristiques de l'HAP.....	47
d) Applications de l'hydroxyapatite.....	48
III-3-2-2. Les phosphates tricalciques (TCP)	49
a) Le phosphate tricalcique amorphe (TCPam ou ACP).....	49
b) Le phosphate tricalcique apatitique (TCPa).....	49
c) Le phosphate tricalcique β (β -TCP)	50
III-4. Les hydroxydes de cadmium.....	51

Chapitre IV. Matériels et Méthodes

IV-1. Les matériaux adsorbants	52
IV-1-1. Présentation de matériaux adsorbants utilisés	52
a) les matériaux phosphatés	52
b) les matériaux hydroxydés.....	52
IV-1-2. Caractérisation des matériaux sorbants étudiés	53
a) par spectroscopie d'absorption IR.....	53
b) Caractérisation morphologique (MEB).....	54
IV-2. Les colorants.....	56
IV-3. Le dispositif expérimental	57
IV-3-1. Préparation des solutions	57
IV-3-2. Déroulements des expériences	57
IV-4. Les techniques d'analyse	60
IV-4-1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	60
IV-4-2. Analyse des solides	63

Chapitre V : Résultats et discussions

Elimination de colorants textiles par les matériaux minéraux en solution aqueuse

(Décontamination par co-précipitation)

<i>V-A. Co-précipitation versus adsorption de colorant textile direct SB par le phosphate tricalcique (TCP) en solution aqueuse</i>	64
V-A-1. Influence de quelques paramètres sur la sorption de colorant	64
V-A-1-a. Etude de l'influence de la masse du sorbant le phosphate tricalcique (TCP)	64
V-A-1-b. Influence de la quantité de colorant Bleu Direct 71 (SB)	67
V-A-1-c. Influence de temps de décantation	68
V-A-2. Le mécanisme de rétention du colorant SB sur le TCP	70
V-A-2-a. Caractérisation morphologique (MEB)	70
V-A-2-b. Analyse spectroscopiques IR	71
V-A-3. Etude cinétique d'adsorption	72
V-A-4. Isothermes d'adsorption	76
<i>V-B. Application de la co-précipitation du colorant textile Bleu Direct 71 (SB) par l'hydroxyapatite (Hap_s) en solution aqueuse</i>	78
V-B-1. Effet de la concentration initiale en colorant	78
<i>V-C. Etude comparative du système colorants /matériaux phosphatés en solution aqueuse par co-précipitation</i>	80
V-C-1. Etude comparative des matériaux phosphatés	80
V-C-1-a. Influence de la masse d'adsorbant	83
V-C-1-b. Influence de la concentration d'adsorbat	84
V-C-2. Etude comparative de colorants Direct et réactif par Hydroxyapatite	84
V-C-2-a. Etude de la variation de la concentration initiale	86
V-C-2-b. Etude de la variation de la quantité d'adsorbant (Hap)	87
V-C-2-c. Effet de pH.	88
<i>V-D. Traitement de rejets textiles industriels réels</i>	90
V-D-1. But	90
V-D-2. Présentation des trois rejets textiles étudiés	90
V-D-3. Essais de décontamination des trois rejets présents simultanément	91

<i>V-E. Fixation des colorants textiles par les hydroxydes de cadmium (Elimination des déchets par d'autres déchets)</i>	94
V-E-1. Problématique et solutions envisagées	94
V-E-2. Isotherme de fixation	96
Conclusion Générale	102
Références Bibliographique	105
Annexes	116

Listes des figures

Chapitre I : Généralités sur la pollution

- Figure I-1** : Synoptique des principales sources de pollutionpage 7
Figure I-2 : les molécules hydrotropes ;(a) : urée et (b) : thiourée.....page 9

Chapitre II : Généralités sur les colorants

- Figure II-1** : La molécule quinonique.....page 19
Figure II-2: Jaune 2.....page 19
Figure II-3 : Jaune 11.....page 20
Figure II-4 : Phtalocyanine de cuivre (CI 15).....page 21
Figure II-5 : structure de l'indigopage 22
Figure II-6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....page 22
Figure II-7 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....page 22
Figure II-8 : les groupes réactifs du colorant réactif.....page 23
Figure II-9: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....page 25
Figure II-10: la fixation du colorant réactif sur du coton.....page 26

Chapitre III : Sorption et Adsorbants

- Figure III-1** : les différents types de co-précipitation.....page35
Figure III-2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeuxpage 38
Figure III-3 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et alpage 40
Figure III-4 : Structure schématique en 3 dimensions de la maille d'hydroxyapatitepage 45

Figure III-5 : Spectre , positions et intensités des bandes IR de l'HAP.....page 48

Figure III- 6: Spectre infrarouge (IR) de TCPapage 50

Figure III-7 : Spectre et positions et intensités des bandes IR du β TCP.....page 51

Chapitre IV : Matériels et Methodes

Figure IV-1: Les deux spectres d'absorption IR des matériaux phosphatés utilisés dans cette étude.....page 54

Figure IV-2-a : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de TCP préparée à 25°C et étuvée à 80°C à 5micro avant traitement.....page 55

Figure IV-2-b : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de Hap à 5micro avant traitement.....page 55

Figure IV-3 : Dispositif Expérimental de la co-précipitation des colorants sur les matériaux phosphatés en solution aqueuse.....page 57

Figure IV-4: le mode de mise en contact des réactifs (CaCl_2 et Na_2HPO_4).....page 58

Figure IV-5: Etapes suivies lors des différentes opérations de sorption en batch par co-précipitation des colorants sur l'adsorbant phosphate tricalcique (TCP). Le principe est le même avec le sorbant hydroxyapatite (Hap).....page 59

Figure IV-6 : Spectres d'absorption des deux colorants dans le Visible
(Co=50mg/l à pH initial).....page 62

Figure IV-7 : courbe d'étalonnage des deux colorants aux absorbance maximums..page 62

Chapitre V : Resultats et Discussion

- Figure V-1 :** *Quantité fixée de colorant par gramme du TCP en fonction du rapport R (masse du TCP/volume de la solution) ($C_{(SB)} = 25 \text{ mg/l}$, pH initial).....page 65*
- Figure V-2 :** *Variation de % d'élimination de colorant DB par le TCP en solution aqueuse ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{SB} = 25\text{mg/l}$; $V = 100 \text{ ml}$; $t = 15 \text{ mn}$; $\text{pH} = 7.1-7.3$).....page 66*
- Figure V-3 :** *Capacité de fixation du colorant SB à 25°C ($m_{TCP} = 41,88\text{mg}$; $\text{pH}=7,1-7,3$; $V=100\text{ml}$; $t = 15\text{mn}$)page 67*
- Figure V-4 :** *Influence de temps de décantation sur l'élimination de colorant SB en solution aqueuse pour les concentrations 25mg/l et 300mg/l ($m_{TCP} = 41,88\text{mg}/100\text{ml}$; $\text{pH} = 7,1-7,3$).....page 69*
- Figure V-5 :** *Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de TCP préparée à 25°C et étuvée à 80°C à un agrandissement de $5000X$ avant et après traitement.....page 70*
- Figure V-6 :** *Spectre infrarouge du phosphate tricalcique TCP avant et après traitement.....page 71*
- Figure V-7 :** *Cinétique d'adsorption du Bleu Direct 71 (SB) sur le phosphate tricalcique ($R = 0,4188\text{mg/l}$; $V = 100\text{ml}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7.1-7.3$).....page 73*
- Figure V-8 :** *Influence de concentration sur le taux d'élimination du Bleu Direct 71 (SB) par le phosphate tricalcique.....page 73*
- Figure V-9 :** *Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre ($C_i = 25\text{mg/l}$)page 75*
- Figure V-10 :** *Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre ($C_i = 25\text{mg/l}$)..... page 75*

FigureV-11 : Isotherme d'adsorption du Bleu Direct 71 (SB) sur le phosphate tricalcique....
.....page 76

FigureV-12 : Evolution de pourcentage d'élimination de solophényl bleu à différentes concentrations de la solution aqueuse en fonction du temps de décantation.....page 79

Figure V-13 : Variation de % d'élimination en fonction du temps (a : TCP ; b : Hap_s).....page 81

FigureV-14 : Spectres infrarouge de colorant Bleu Direct 71 pur, du phosphate tricalcique et d'hydroxyapatite après traitement.....page 82

Figure V-15 : Evolution de pourcentages d'élimination de colorant Bleu Direct 71 (SB) à différent dose d'adsorbant (TCP et Hap_s)(C = 25mg/l ; pH = 7-8 ; T = 25°C ; t = 15min, V=100ml).....page 83

Figure V-16 : Variation de % d'élimination en fonction de la concentration en colorant à 25 C°
(m_{TCP} = 41,88 mg ; m_{Hap} = 40 mg ; pH = 7-8 ; T = 25°C ; t = 15min, V=100ml).....page 84

FigureV-17 : Variation de % d'élimination de colorants direct et réactif en fonction du temps [Ci (colorant) = 5mg/100ml]page 85

FigureV-18 : Evolution de pourcentage d'élimination à différentes concentrations en colorant en fonction du temps de colorants Bleu réactif 72 (BT) et Bleu direct 71 (SB).....page 86

FigureV-19 : Variation de % d'élimination en fonction de la concentration de colorant
.....page 87

FigureV-20 : Variation de % d'élimination à différents dose d'Hap_s (concentrations de 25mg/l, dans 100ml, le pH est ajusté à 7-8 et le temps de décantation est de 1h00)page 88

Figure V-21 : Variation du taux d'élimination des colorants SB et BT en fonction du pH pour une concentration de 100mg/l ($m_{Hap} = 40\text{mg}$, $v = 100\text{ml}$, $t = 1\text{h}00$).....page 89

Figure V-22: Spectre d'absorption de rejet réel en colorants réactifs avant et après traitement. (TCP après 2h et 24h, Hap_s après 15mn).....page 92

Figure V-23: Spectre d'absorption de rejet réel en colorants dispersés avant et après traitement (TCP après 2h00 et 24h ; Hap_s après 15mn).....page 93

Figure V-24: Spectre d'absorption de rejet réel en colorants au soufre avant et après traitement. (TCP après 2h00 ; Hap après 15mn).....page 93

Figure V-25 : Variation du taux (%) de colorant fixé en fonction du volume ajouté de nitrate de cadmium.....page 96

Figure V-26 : Isotherme d'adsorption de deux colorants (SB et BT) sur l'hydroxyde de cadmium pur.....page 97

Figure V-27 : Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour chaque colorant.....page 98

Figure V-28 : Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour chaque colorant.....page 98

Figure V-29: quantité adsorbée des colorants par gramme du hydroxyde de cadmium en fonction du masse du hydroxyde de cadmium ($C_0=40\text{mg/l}$, $\text{pH}=11$).....page 99

Figure V-30 : Le diagramme de distribution Cd-OH.....page 101

Figure V-31 : le diagramme de solubilité de Cd(OH)₂.....page 101

Listes des tableaux

Chapitre II : Généralités sur les colorants

Tableau II-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....page 15

Tableau II-2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.....page 27

Chapitre III : Sorption et Adsorbants

Tableau III-1 : Différents phosphates de calciumpage 44

Chapitre IV : Matériel, méthodes et caractérisation des adsorbants et des adsorbats

Tableau IV-1 : Caractéristiques des colorants chimiques employés.....page 53

Tableau IV-2 : Propriétés de l'hydroxyde de cadmiumpage 56

Chapitre V : Résultats et discussion

Tableau V-1 : Paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption de Solophényl Bleu par un matériau sorbant le TCP.page 76

Tableau V-2 : Composition de différents rejets de textile utilisés.....page 90

Tableau V-3 : Les conditions optimales pour traitement des rejets textile réelspage 91

Tableau V-4 : Les pourcentages de décoloration et les PH des trois rejets réels après traitement (Le temps de décantation est de 2h et 24h avec TCP ; 15mn avec Hap)...page 91

Tableau V-5 : Variation de l'absorbance en fonction de volume ajouté d'oxyde de cadmium.....page 95

Tableau V-6 : Constantes K_f et $(1/n_f)$ de FREUNDLICH, K_{ads} et Q_m de LANGMUIR, et les coefficients de corrélation linéaire, obtenus à partir des résultats expérimentaux, pour les deux colorants en présence de $Cd(OH)_2$page 99

Aérobic : Désigne des microorganismes qui se développent en présence d'oxygène.

Anaérobic: Désigne les microorganismes capables de se développer dans un milieu privé d'oxygène.

Auxochrome: Substituant ionisable permettant la fixation de la molécule à laquelle il est ajouté.

Biodégradable: Composé chimique qui peut être naturellement dégradé, assimilé par les agents biologiques.

Chromogène: Assemblage de groupe chromophore et auxochrome.

Chromophore: En grec : chroma, couleur et phoros qui porte la couleur. Groupe chimique insaturé conduisant à une couleur caractéristique du composé, due à l'absorption de rayonnement visible.

Pigments : sont insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface à l'aide d'un liant.

Mordant : est un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide lequel est traité la fibre à teindre, de façon à faciliter la fixation du colorant, par formation d'un complexe colorant - mordant insoluble.

Mutagène : une substance mutagène lorsqu'elle possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et de déclencher potentiellement des effets cancérogènes agents biologiques

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes :

TCP : Le phosphate tricalcique.

Hap : Hydroxyapatite.

SB: Le solophène bleu.

BT: Le bleu turquoise.

%E : Le pourcentage d'élimination.

Q_{ads} : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

Q_m : La capacité maximale d'adsorption (g/g)

K₁ : La constante cinétique d'adsorption du premier ordre

K₂ : La constante cinétique d'adsorption du deuxième ordre

K : La constante cinétique de Langmuir

K_f : Premier coefficient de l'isotherme de Freundlich

n_f : Second coefficient de l'isotherme de Freundlich

C: Concentration des colorants dans la phase liquide (mg/l)

C₀ : Concentration initial des colorants (mg/l)

C_e : Quantité de soluté dans la solution à l'équilibre

IR : Infrarouge

MEB : Microscope électronique à balayage

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème [1]. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Les colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique.

Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes [2]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage.

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles et les bentonites et d'autres matériaux adsorbants comme les matériaux phosphatés qui peuvent être une bonne alternative pour la résorption des colorants et des adjuvants organiques [3].

Ces matériaux ont déjà été utilisés dans les pays développés où ils ont fait leurs preuves puisqu'ils présentent de bonnes propriétés de rétention. Le problème actuel du traitement des eaux usées de toute nature est principalement la gestion des déchets générés dans les stations d'épuration. En effet, les procédés utilisés, qu'ils soient chimiques, biologiques ou électrochimiques produisent tous des quantités non négligeables de boues qui ne trouvent pas de débouchés et dont la gestion est problématique [4]. En effet, un épandage non contrôlé sur des terres agricoles est considéré comme très nocif pour l'agriculture. On pense qu'en utilisant les procédés par co-précipitation avec des matériaux phosphatés, on peut arriver à régler le problème de la pollution organique dans les rejets industriels textiles, puisque les matériaux utilisés sont naturels et n'introduisent pas de pollution.

Le contrôle de la pollution de l'eau se présente comme un des domaines majeurs de l'activité scientifique. Les actions engagées se font par une gestion globale des effluents en privilégiant les actions de réduction de la pollution, notamment par la mise en place de techniques telles que la décoloration par exemple. Et, bien que les composés organiques colorés ne constituent qu'une fraction mineure de la charge organique des eaux usées, leur couleur les rend esthétiquement inacceptables. Par ailleurs, cette forte coloration des eaux est néfaste puisqu'elle provoque une eutrophisation des eaux et donc une asphyxie des micro-organismes.

L'objectif de notre travail est de simplifier le mode de traitement des eaux de rejets en vue :

- ✓ d'améliorer les résultats trouvés par coagulation-floculation en utilisant le coagulant colfloc RD utilisé par l'entreprise Algérienne des Textiles (Cotitex de Draa-Ben Khedda) ;
- ✓ d'appliquer une nouvelle méthode qui est le procédé par coprécipitation des phosphates de calcium au traitement des rejets colorés issus d'industries textiles ;
- ✓ de valoriser les déchets industriels ;
- ✓ et enfin de préserver l'environnement des effets nocifs des colorants restant dans les rejets ainsi que dans les boues non traitées.

Le présent manuscrit est composé de deux parties :

La première partie consiste en une synthèse bibliographique des thèmes abordés. Le contexte général concerne essentiellement la pollution de l'eau. Ensuite, on donne des généralités sur les différents colorants textiles et leurs méthodes de traitement et finalement un bref chapitre définissant les phénomènes de coprécipitation et d'adsorption, et aussi quelques généralités sur les matériaux phosphatés et les hydroxydes de cadmium utilisés dans le traitement.

La deuxième partie est consacrée à une étude spectrophotométrique des deux colorants utilisés dans notre étude, à savoir optimiser les conditions opératoires pour éliminer les deux colorants par co-précipitation versus adsorption en solution aqueuse. Ensuite, une application de cette méthode sur trois rejets textile réel de différents types. Enfin, une étude préliminaire a été effectuée sur la fixation des colorants par les hydroxydes de cadmium préparés in situ à partir de nitrate de cadmium en solution. On aborde ainsi le traitement de déchets (colorants

textiles) par d'autres déchets (hydroxydes insolubles présents dans les boues de traitement des effluents métalliques, ce qui constitue une dépollution dite économe et écologique.

Chapitre I

Généralités sur la pollution

I-1. Définitions

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.).

Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « **pollution** » parmi lesquelles :

I-1-1. Définition selon le dictionnaire Larousse :

La pollution est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels ou naturels (à l'exemple des ordures ménagères).

I-1-2. Définition admise par le comité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement en 1965 :

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

I-2. Classification des termes concernant la pollution :

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains. Cette modification peut être causée par l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère. On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants, la

nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...), ou selon d'autres critères.

I-2-1. Classification selon le type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

I-2-1-1. Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

I-2-1-2. Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

I-2-1-3. Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.).

I-2-2. Classification selon l'origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

I-2-2-1. Pollution domestique

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.)

I-2-2-2. Pollution urbaine

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Le « tout –à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

I-2-2-3. Pollution agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

Utilisation des engrais en agriculture: La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, notamment.

Utilisation des pesticides en agriculture : Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides) [5]. Par ailleurs, les pesticides ne sont pas biodégradables.

I-2-2-4. Pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés

de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [6]. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

a) Description succincte de l'industrie textile :

L'industrie textile rassemble de très nombreux métiers tout au long d'une chaîne de transformation partant de matières fibreuses jusqu'à des produits semi-ouvrés ou entièrement manufacturés [8]. Elle présente l'avantage de représenter une filière complète qui va de la matière brute au produit fini livrable au consommateur [9].

Les fibres textiles sont des substances susceptibles d'être transformées en fil, puis en tissu, bonneterie, dentelle, corde et ficelle. Elles peuvent provenir du règne animal, végétal, minéral ou chimique [10]. La figure 1 présente un aperçu synoptique des différentes matières textiles avec leur origine et leurs appellations [9].

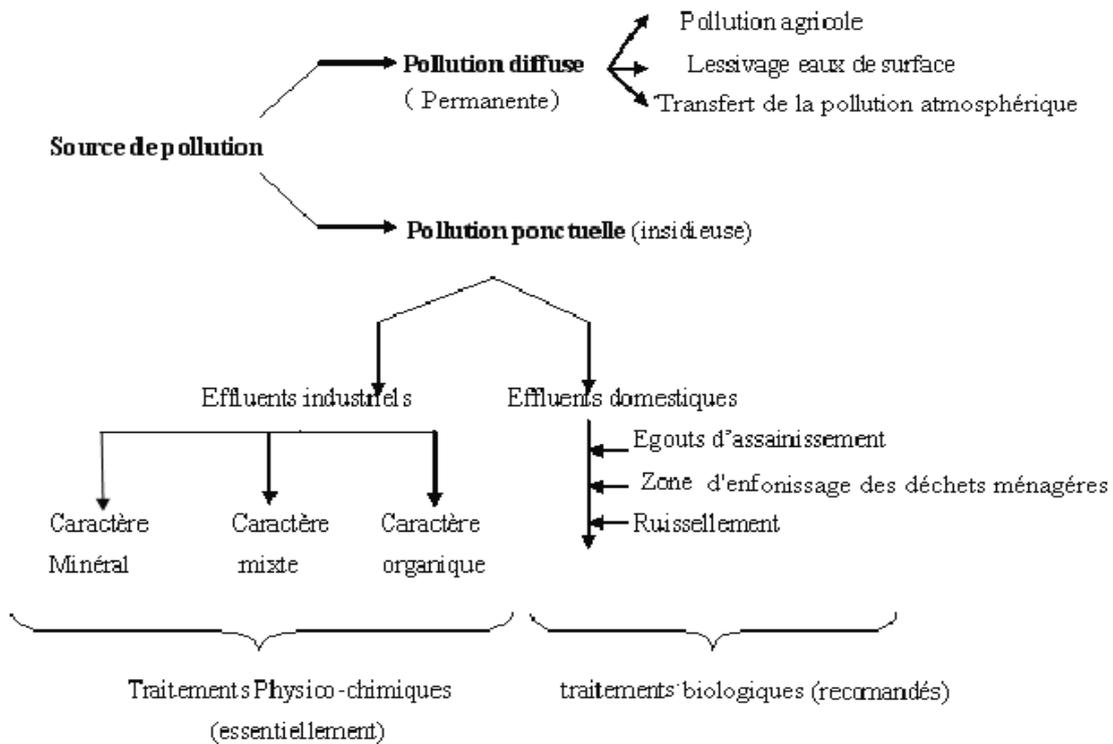


Figure I-1 : Synoptique des principales sources de pollution [7]

L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité: activité mécanique et activité d'ennoblissement.

a-1) L'activité mécanique :

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

- **Filature** : on désigne sous le nom de filature, l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.
- **Tissage** : c'est l'opération qui consiste à entrecroiser les fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus [10].

a-2) La finition textile (ou ennoblissement) :

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

- **Le Blanchiment** : c'est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles.
- **La Teinture** : elle est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme, différente de sa teinte habituelle. Elle s'obtient en fixant un colorant sur la fibre d'une manière durable.
- **L'impression** : a pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.
- **Les apprêts** : on donne le nom d'apprêts aux divers traitements mécaniques ou chimiques que l'on fait subir aux fils et aux tissus avant ou après les opérations de blanchiment, teinture et impression [10].

b) Utilisation de l'eau dans l'industrie textile :

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

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

filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions) [11].

c) Caractéristiques des effluents industriels textiles :

La grande diversité des industries textiles par les fibres à traiter (naturelles, artificielles...), les procédés de teinture (en bourre, en fils, en pièces, ...) et les produits utilisés (colorants en particulier) se répercute sur la nature et la masse de pollution rejetée.

- L'activité mécanique n'engendre qu'une très faible pollution à l'exception de celle provenant des ateliers de peignage et de lavage des laines [11]. Les pesticides sont parfois utilisés pour la préservation des fibres naturelles et ceux-ci sont transférés dans les rejets d'eau durant les opérations de lavage et de récupération [12].
- La finition textile est généralement très polluante, elle peut se caractériser par les produits suivants:
 - ❖ **AOX** : Tous les produits plus ou moins halogénés sont considérés comme dangereux. Ils peuvent donner des composés qui appartiennent à la classe des AOX. On parle d'halogènes adsorbables type trihalométhane. Ces AOX proviennent des produits auxiliaires de teinture, de certains colorants, des produits de blanchiment, surtout l'eau de javel (ou hypochlorite ClO^-) et à moindre titre du chlorite (ClO_2^-) [13].
 - ❖ **Urée** : Pour dissoudre de grandes quantités de colorants, (pour la teinture par foulardage ou pour les pâtes d'impression), l'ennoblisseur peut utiliser des produits hydrotropes comme l'urée et plus rarement la thiourée. Rejetés dans les cours d'eau, ces produits, comme les nitrates et phosphates, favorisent la prolifération des algues. Ces algues consomment énormément d'oxygène qu'elles puisent dans l'eau et ceci au détriment des espèces animales qui sont ainsi asphyxiées [13].

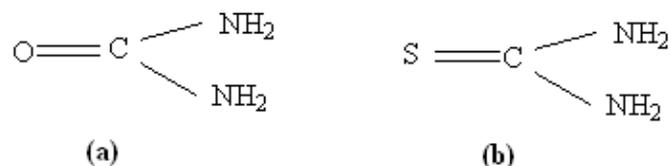


Figure I-2 : les molécules hydrotropes ; (a) : urée et (b) : thiourée

- ❖ **Réducteurs** : Rejetés dans les cours d'eau, les réducteurs, utilisés en teinture des colorants de cuve et au soufre, consomment l'oxygène du milieu [13].
- ❖ **Electrolytes** : Une salinité excessive des eaux peut perturber la vie aquatique. Pour mesurer la teneur en électrolytes, on mesure la conductivité de l'eau [14].
- ❖ **Colorants** : La couleur des rejets textiles est due aux colorants employés [15] ; ils seront détaillés au chapitre suivant (chapitre II). Cette forte coloration des eaux participe aussi au phénomène d'eutrophisation.

d) Polluants présents dans l'eau :

On distingue plusieurs catégories de polluants tels que :

- **Les sels minéraux** : Ils représentent, à la fois par les masses mises en cause et par les effets biologiques des polluants majeurs. Ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages industriels si leur concentration est importante [16].
- **Les acides et les alcalins** : Déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique. Il est généralement admis que pour la survie des poissons, le pH doit se situer dans une fourchette comprise entre 4,5 et 9,5. En théorie, le pH devrait être neutre pour que l'eau soit considérée comme pure. Le fonctionnement d'une station d'épuration est également perturbé par la présence de ces polluants [17].
- **Les matières en suspension (MES)**: Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [14]. Elles peuvent rendre les eaux très opaques et provoquer aussi une eutrophisation.
- **Les matières organiques (M. O.)**: Ce sont tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries

agroalimentaires ainsi que les hydrocarbures. A l'inverse des MES, ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes (μO) de l'eau et provoquent leur prolifération. Les μO se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement vidé de son oxygène, les μO vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène en engendrant une odeur d'œufs pourris [17]. Cette odeur nauséabonde est caractéristique d'une eau très polluée.

- **Les matières inhibitrices (MI) :** Elles s'avèrent toxiques pour les daphnies (zooplancton). On y trouve des métaux ou métalloïdes (mercure, plomb), des pesticides, notamment les organochlorés (lindane), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les MI présentent des risques d'effets toxiques immédiats ou différés par accumulation dans les chaînes alimentaires et des risques d'effets cancérogènes [17].
- **Les déchets solides divers:** Ce sont des objets divers d'origines variées, qui posent des problèmes d'esthétique (rejet sur les rives et les plages) et de gêne (avarie à des engins de pêche) et peuvent, en se déposant sur les fonds, causer préjudice à la faune et à la flore aquatique [17].
- **Les détergents synthétiques:** Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. Ils ont plusieurs inconvénients tels que la formation de mousse sur les rivières qui apparaît à partir de 0,3 à 1 mg/L. Leur dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non moussantes mais non biodégradables qui peuvent s'accumuler dans les organismes. De même, en AEP, le goût de savon peut apparaître à des doses très faibles (quelques $\mu\text{g/L}$) [18].
- **Les matières colorantes:** Leur déversement dans le milieu aquatique même à de très faibles concentrations, a un grand impact. Elles modifient la transparence et l'éclairement du milieu. L'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [17] et d'eutrophisation.
- **La pollution thermique:** Elle est due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement d'installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels que appauvrissement des eaux en oxygène, l'action

stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, croissance de l'activité bactérienne...etc. [14].

Tous ces types de pollution peuvent se rencontrer simultanément.

I-3. Conséquences de la pollution:

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en trois catégories principales : sanitaires, écologiques, esthétiques, agricoles, industrielles.

I-3-1. Conséquences sanitaires:

Les conséquences sanitaires sont celles à prendre en compte en priorité. Elles peuvent être liées à l'ingestion d'eau, de poissons intoxiqués...etc., mais aussi, au simple contact avec le milieu aquatique (cas de nombreux parasites). On peut noter qu'il ne s'agit pas toujours de problèmes de toxicité immédiate, les conséquences sanitaires pouvant intervenir au travers de phénomènes complexes, que nous ne développerons pas ici.

La conséquence sanitaire d'une pollution est variable dans le temps en fonction de l'usage de l'eau : par exemple, la pollution d'une nappe non exploitée n'a aucune conséquence sanitaire immédiate, mais peut en avoir longtemps après, si on utilise cette eau pour l'alimentation en eau potable (A. E. P.) [18].

I-3-2. Conséquences écologiques:

Les conséquences écologiques se mesurent en comparant l'état du milieu pollué par rapport à ce qu'il aurait été sans pollution. Ceci n'a rien d'évident, la pollution se traduisant parfois uniquement par l'accentuation d'un phénomène naturel. D'une manière générale, les conséquences écologiques sont à considérer au travers de la réduction des potentialités d'exploitation du milieu (pêche, aquaculture, tourisme, ...) [18].

I-3-3. Conséquences esthétiques:

Il s'agit de pollutions n'ayant pas de conséquences sanitaires ou écologiques importantes, mais perturbant l'image d'un milieu (par exemple, par des bouteilles plastiques). Les conséquences esthétiques sont, par définition, les plus perceptibles, et c'est donc celles dont les riverains et le grand public auront, en premier, conscience [18]. On peut également distinguer deux autres conséquences liées à l'utilisation de l'eau comme produit. Elles sont énoncées ci-dessous.

I-3-4. Conséquences agricoles:

L'eau est, dans certaines régions, largement utilisée pour l'arrosage ou l'irrigation sous forme brute (non traitée). La texture du sol (complexe argilo humique), sa flore bactérienne, les cultures et le bétail, sont sensibles à la qualité de l'eau. De même, les boues issues du traitement des eaux usées pourront, si elles contiennent des toxiques (métaux lourds) être à l'origine de la pollution des sols [18], en cas d'épandage.

I-3-5. Conséquences industrielles :

L'industrie est un gros consommateur d'eau : il faut par exemple 1m³ d'eau pour produire 1kg d'aluminium. La qualité requise pour les utilisations industrielles est souvent très élevée, tant sur le plan chimique (pour limiter la minéralisation, corrosion, entartrage), que biologique (problème de *biofouling*, c'est-à-dire d'encrassement des canalisations par des organismes). Le développement industriel peut donc être stoppé ou retardé par la pollution [18].

Généralement, les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres. En effet, un rejet n'est jamais une source unique et un égout rejette des déchets de différentes natures, en plus des déjections domestiques et animales.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : des dizaines, voire des centaines de millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé [19].

En définitive la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possible.

La prévention est donc essentielle et repose sur les trois aspects suivants :

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes ;
- L'aspect sanitaire qui comporte en particulier le contrôle technique des installations ;
- Les aspects scientifique et technologique qui correspondent à l'amélioration des procédés de dépollution.

Chapitre II

Généralités sur les colorants

II-1. Historique des colorants

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

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

II-2. Généralités sur les colorants

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

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [21].

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

La molécule colorante est un chromogène [22]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir Tableau1; groupes chromophores classés par intensité décroissante).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [23].

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

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

II-3. Utilisation des colorants

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

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;

- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [24]

II-4. Classification des colorants

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

II-4-1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

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

Cette classification comprend trois éléments :

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

II-4-2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [25]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

II-4-2-1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

II-4-2-2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [26].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [27].

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

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [28].

II-4-3. Classification chimique

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

II-4-3-1. Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits.

Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P.Griess en 1858 [29]. Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques.

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [30,31]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [31]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [21].

II-4-3-2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [32].

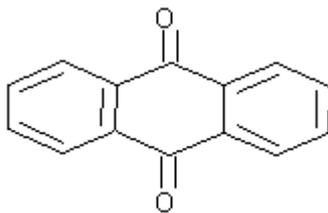


Figure II-1: La molécule anthraquinone

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

II-4-3-3. Les colorants du diphenylamine et du triphénylméthane

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

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

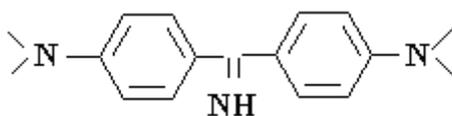


Figure II-2: Jaune 2 (colorant diphenylamine)

II-4-3-4. Les colorants polyméthiniques :

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

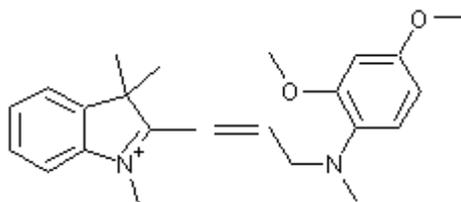


Figure II-3: Jaune 11

II-4-3-5. Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [32].

II-4-3-6. Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [33].

II-4-3-7. Phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [32]

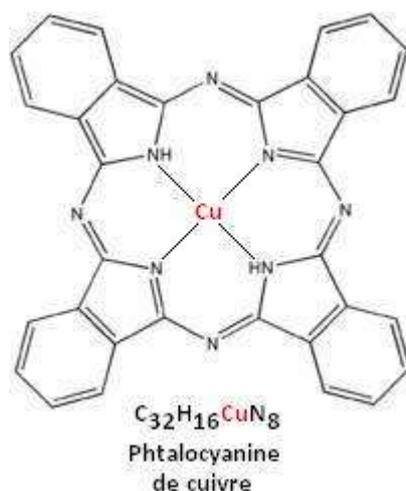


Figure II-4 : structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.

II-4-3-8. Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [33]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

II-4-3-9. 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 hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [34].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

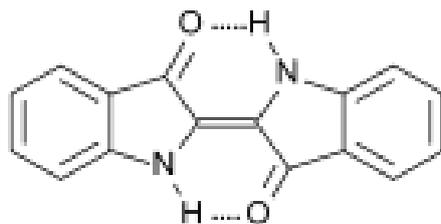


Figure II-5: structure de l'indigo

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

II-4-3-10. Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [35,36]

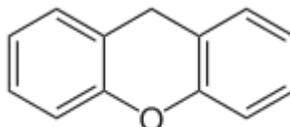


Figure II-6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

II-4-3-11. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

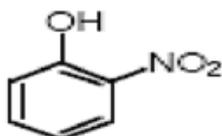


Figure II-7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

II-4-4. Classification tinctoriale

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

II-4-4-1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [37]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [38].

Ces colorants ont les structures suivantes :

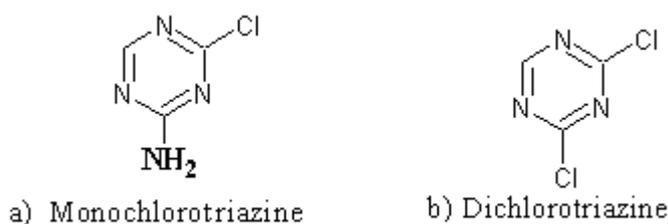


Figure II-8: les groupes réactifs du colorant réactif

II-4-4-2. Colorants directs:

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.

Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [38].

II-4-4-3. Colorants dispersés :

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...)

Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-\text{SO}_3\text{Na}$). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc [38].

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [39].

II-4-4-4. Les colorants acides ou anioniques

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

II-4-4-5. 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.

II-4-4-6. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

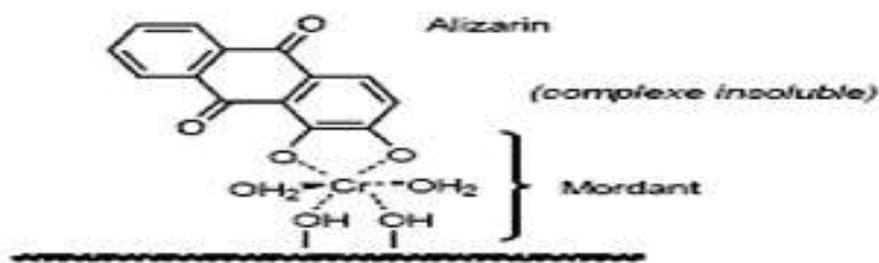


Figure II-9: Comportement du colorant à mordant en présence du textile

II-4-4-7. Colorants de cuve

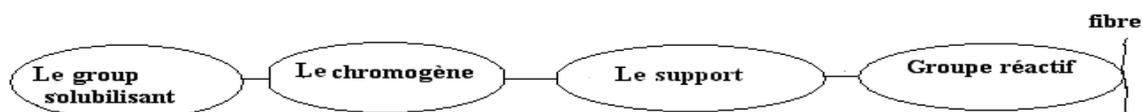
Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau.

Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [29]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [40].

II-5. Mécanisme de fixation des colorants

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre ; comme suit [40]:



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [39]

Exemple : Citons l'exemple de fixation d'un colorant réactif sur le coton

C'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre.

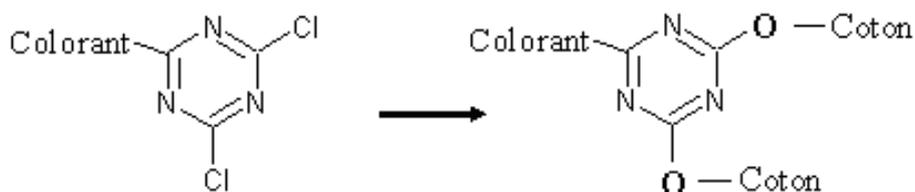


Figure II-10: la fixation du colorant réactif sur du coton

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [29].

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique- carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose.

Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre.

Tableau II-2 : taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [42]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine-nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufre	60-70	Cellulose

D'après le tableau (II.2), nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100%. Les colorants qui ont un taux de fixation élevés sont les colorants dispersés (90-100%) et basiques (95-100%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

II-6. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Beaucoup d'études [43 ,44] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer ! [28].

Miller [45] s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par

Alanko [46] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle

II-6-1. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [47]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [30, 48, 49].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [47] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [48]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [47], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

II-6-2. Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [49,50]. Fernandes et al. [51], Rao [52] et Culp et al. [53] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par voie bactérienne [54] ou levure [55,56]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [53]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [57]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [58]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

II-6-3. Toxicité des colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques et leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigüe [59].

On a également établi que ces colorants provoquent des tumeurs à l'emplacement de leur application [60]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [61,62]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec nausées, vomissements et diarrhée [61,63].

Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [64] et une toxicité à court terme chez le porc [65].

II-6-4. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont toxiques pour un large spectre d'insectes [66,67]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [68] et Hawkins et al. [69,70] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième stade des larves (L3) de ces parasites. Plus récemment, les colorants xanthènes ont été utilisés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [71].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [43], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [72,73].

II-7. Colorants textiles, Environnement et santé

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau.

En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

II-7-1. Les dangers potentiels

- **Eutrophisation** : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques .

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 [74].

- **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 [75] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur** : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et al.* [76] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer

avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II-7-2. Les dangers à long terme

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle [77]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :
 - les aromatiques sont plus persistants que les alcanes;
 - Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;
 - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
 - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **La bioaccumulation** : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).

Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs).

Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.
- **Cancer** : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [78]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques [79] et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [53].
- **Les sous produits de chloration (SPC)** : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des

trihalométhanes (THM) [80] 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 [80,81].

II-8. Méthodes du traitement les effluents textiles

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau II.2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [82], kurbus *et al.* [83] se divisent en trois types: (physique, chimique et biologique).

II-8-1. Méthodes physiques de traitement

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration 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 concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [84].

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [85].

b) Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant) :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. C'est dans ce contexte que

l'ont intéressé à la valorisation d'un rejet de l'industrie alimentaire, qui est le grignon d'olive pour l'utiliser comme adsorbant pour la décoloration des rejets de l'industrie textile. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [86].

II- 8-2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles

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 flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs 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 au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [82,87]. 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.

II-8-3. Méthodes chimiques de traitement des textiles

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [88].

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [88]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada *et al.* [89] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

II-8-4. Méthodes biologiques de traitement

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobie en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

a) Traitement aérobie

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. 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.

b) Traitement anaérobie

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau *et al.* (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [90].

Chapitre III

Sorption et adsorbants

III-1. Le phénomène de co-précipitation

III-1-1. Définitions

La co-précipitation est le phénomène au cours duquel des composés s'incorporent au précipité durant sa formation, alors qu'ils sont solubles. Il est important de noter que la solution n'est pas saturée en l'espèce coprecipitée. La contamination d'un précipité par une autre substance dont le produit de solubilité a été dépassé ne constitue donc pas une réelle co-précipitation [91].

Selon IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry): La co-précipitation est une précipitation simultanée d'un composé normalement soluble avec un macro-composé à partir de la même solution par formation de cristaux mixtes, par adsorption ou occlusion, ou piégeage mécanique .

III-1-2. Classification des phénomènes de co-précipitation

III-1-2-1. Les mécanismes d'incorporation

Walton (1967) distingue 4 types de co-précipitation selon l'état du système, à l'équilibre ou non, et selon la miscibilité des phases solides [92].

Les quatre types de co-précipitation présentés dans la figure III-1

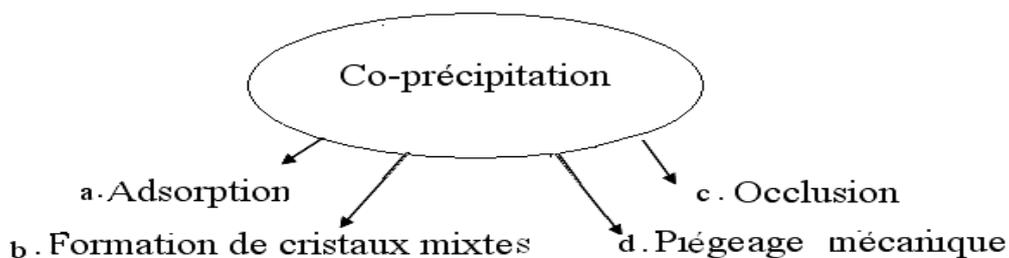


Figure III-1 : les différents types de co-précipitation

- a) Adsorption de surface :** c'est une source commune de co-précipitation susceptible de causer une contamination d'autant plus importante que la surface spécifique est plus élevée [91]. Si l'écart à l'équilibre est faible, les phases ne sont pas miscibles, et il est nécessaire de connaître l'isotherme correspondant pour décrire le phénomène. L'effet global de

l'adsorption de surface est donc la captation ou piégeage comme contaminant de surface d'un composé normalement soluble.

- b) Formation de cristaux mixtes :** c'est un type de co-précipitation où des ions contaminants remplacent les ions du réseau cristallin [91].
- c) Occlusion :** selon Walton (1967) c'est une incorporation hétérogène, l'élément trace peut être incorporé dans la phase solide par capture physique d'éléments présents dans la solution [91].
- d) Le piégeage mécanique :** il se produit lorsque des cristaux sont très proches les uns des autres pendant leurs croissances. Dans ce cas, le rapprochement dû à leur croissance emprisonne une partie de la solution dans des espaces interstitiels [92].

III-1-2-2. Les limitations cinétiques

Melikhov (1979) propose quatre types de limitation dans le cas de la substitution isomorphe [92]:

- ✓ La migration qui a lieu lorsque le système est très proche de l'équilibre et que l'impureté migre à l'intérieur du cristal et à son interface ;
- ✓ La limitation par la cinétique d'adsorption de la trace ; dans ce cas, l'incorporation est contrôlée par l'interaction de la trace avec la surface ;
- ✓ La limitation par diffusion des espèces en phase liquide où l'incorporation est contrôlée par le transfert de matière dans la solution. Les conditions hydrodynamiques du milieu ont alors une grande influence sur la quantité de traces incorporées ;
- ✓ La limitation cinétique en phase liquide où le coefficient de partition est seulement contrôlé par les cinétiques de solvation, de complexation, d'hydrolyse et par les processus redox.

III-2. Le phénomène d'adsorption

III-2-1. Définition

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [93]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés

physico-chimiques de l'adsorbat [94]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

III-2-2. Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

a) Adsorption chimique (ou chimisorption) : elle 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. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [95]. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

b) Adsorption physique (ou physisorption) : contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [93, 94, 95].

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de van der waals [96,97]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles.

III-2-3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III-2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide.

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

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion 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.

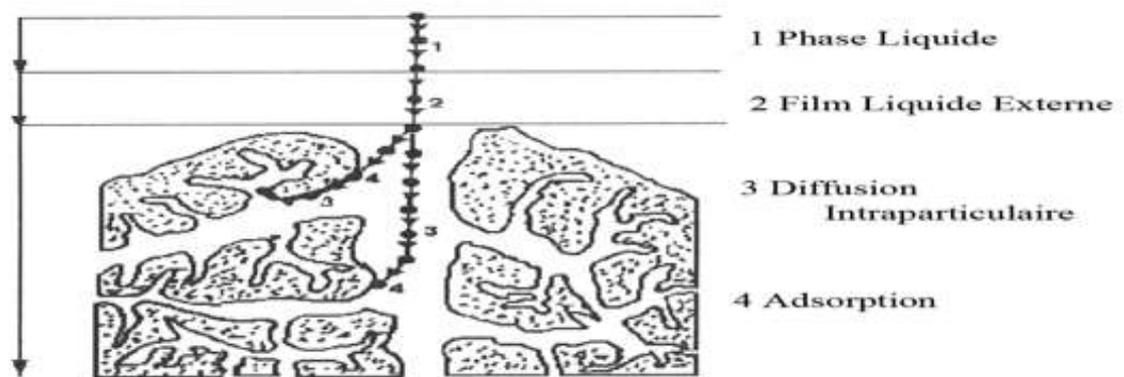


Figure III-2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [98].

III-2-3-1. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant / adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

III-2-3-2. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III-3 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

- 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.

Classes d'isothermes

a) 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 [99].

b) 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 [99].

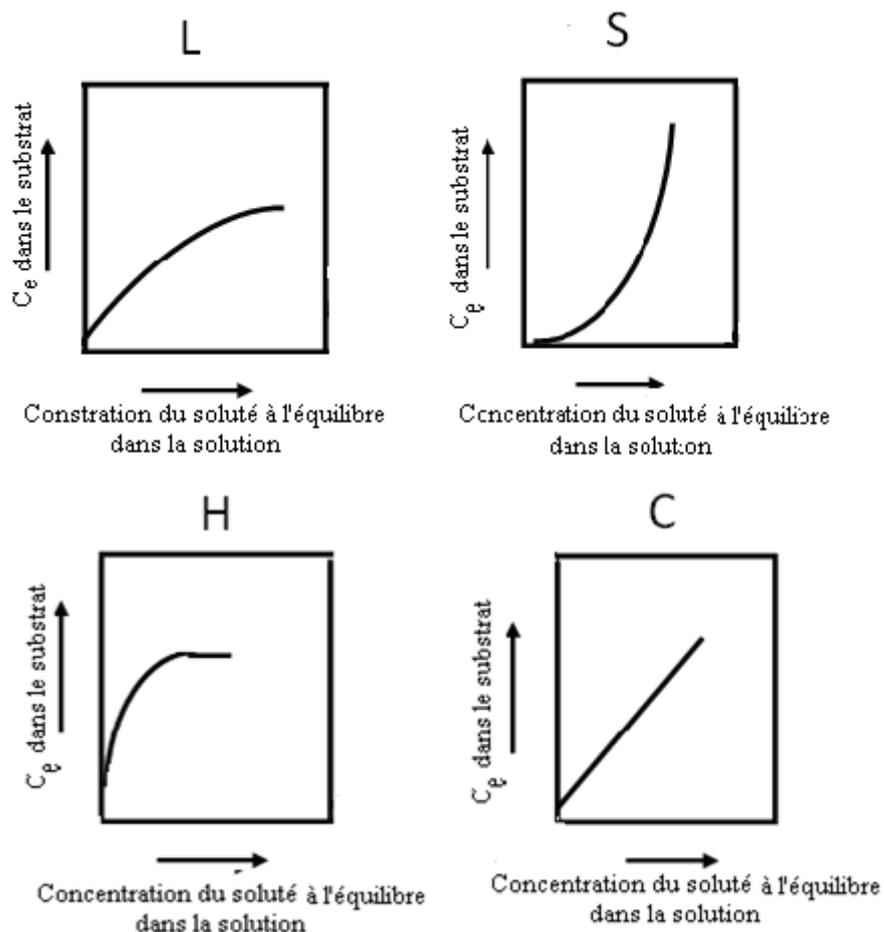


Figure III-3 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [99].

c) 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 [99].

d) 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 obtenus 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. [99].

III-2-3-3. Modèles principaux 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. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

a) Isotherme de LANGMUIR : c'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q_{ads} est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q_{ads}}{Q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [106]:

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

En portant $\frac{1}{Q_{ads}}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{KQ_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de LANGMUIR, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [100].

b) Isotherme de FREUNDLICH : C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [101]. Elle se présente sous la forme:

$$Q_{ads} = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $\frac{1}{n_f}$: constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [102]:

$$\ln Q_{ads} = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (4)$$

En traçant $\ln Q_{ads}$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n_f}$ et d'ordonnée à

l'origine $\ln K_f$.

C) Isotherme linéaire (de NERNST): dans le cas d'un équilibre existant entre la concentration d'un soluté dans l'eau et la concentration en soluté sorbé sur les particules solides l'isotherme d'adsorption de la concentration de soluté fixé sur les particules (Q_{ads}) est une fonction linéaire de la concentration en soluté présent dans l'eau (C_e). Cet isotherme est décrit par la relation suivante :

$$Q_{ads} = K \cdot C_e \quad (5)$$

K présente le coeficient de partage entre la concentration adsorbée sur les particules et celle restée en solution.

Cette equation est applicable dans le cas des solutions ou les composés chimiques concernés sont présents à une concentration inférieure à la moitié de leur potentiel de solubilité .

III-3. Les Matériaux phosphatés

III-3-1. Origine :

Les phosphates naturels sédimentaires tiennent leur source des dépôts des déchets d'espèces marines sur le fond océanique. Ils sont généralement formés en zone côtière peu profonde. Les gisements exploités dans plusieurs parties du monde, se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très contrastées.

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluorapatite carbonatée cristallisée dans le système hexagonal P63/m

La gangue peut être soit extérieure aux grains phosphatés (exogangue), soit incluse dans les grains (endogangue). La taille, la nature, et la quantité de la gangue influencent fortement les propriétés de l'apatite phosphatée [103].

III-3-2. Les phosphates de calcium

Il existe de nombreux phosphates de calcium. Les principaux composés sont caractérisés par leur rapport atomique Ca /P. Cependant, pour un même rapport Ca/P, il peut exister différentes formules chimiques, et une même composition chimique peut correspondre à plusieurs structures cristallographiques. Le système Ca (OH)₂-H₃PO₄-H₂O est composé par différentes phases solides présentées dans le tableau III-1.

Il est intéressant de noter que la composition de l'hydroxyapatite phosphocalcique peut varier dans un domaine dont le rapport Ca/P varie entre 1,33 et 1,67. Ces composés sont appelés apatites déficientes. En fait, seule l'HAP de rapport 1,67 est stœchiométrique. En effet dans la formulation stœchiométrique Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, on a $ca /p = 10/6 = 1,66$.

III-3-2-1. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP)

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille des apatites ainsi qu'à celle des phosphates de calcium, son rapport atomique théorique est 10/6 soit environ 1,67. Etant le principal constituant inorganique des os et des dents, HA a largement été étudiée durant les cinq dernières décennies [103].

Tableau III-1 : Différents phosphates de calcium [103]

Phosphates de calcium	Abréviation	Formule chimique	Ca/P
Phosphate monocalcique hydraté	MCP	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	0,55
Phosphate monocalcique anhydre	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,55
Phosphate dicalcique dihydraté	MCPD	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Phosphate dicalcique anhydre	DCPA	CaHPO_4	1,00
Pyrophosphate de calcium α , β ou γ		$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Phosphate octocalcique triclinique	OCP	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Phosphate tricalcique α ou β	α -et β -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Phosphate tricalcique apatitique	ACP	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	1,50
Phosphate tricalcique amorphe	ACP	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	1,50
Hydroxyapatite	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Phosphate tétracalcique	TCPM	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00

a) Structure cristallographique de l'hydroxyapatite

L'HAP cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial = P63/m) avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$.

La maille cristalline contient un motif $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Sa structure peut être décrite en considérant un empilement hexagonal de groupements PO_4^{3-} qui laisse apparaître deux types de tunnels, parallèles à l'axe c (**figure III-4**). Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca (I). Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca(II), est occupé par les ions OH^- . La taille de ce type de tunnel (3 Å pour l'HAP) confère aux apatites des propriétés d'échangeur d'ions et d'accepteur de petites molécules (O_2 , H_2O , glycine) [103].

La structure peut alors se décrire comme un arrangement d'anions PO_4^{3-} stabilisé par des cations Ca^{2+} , on remarque la présence des anions OH^- localisés sur l'axe cristallographique c

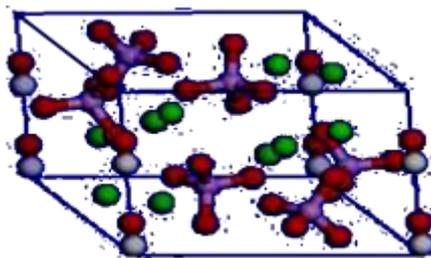


Figure III-4 : Structure schématique en 3 dimensions de la maille d'hydroxyapatite [104]

b) Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatite en solution aqueuse

b-1) Propriétés d'adsorption des apatites

L'intérêt porté à la contamination des eaux souterraines, des nappes phréatiques et des sols par les métaux lourds et les molécules nocives provenant des déchets industriels est de plus en plus accru, à cause de l'effet indésirable de ces entités chimiques sur la santé des êtres vivants, et sur le déséquilibre des écosystèmes. C'est pourquoi leur élimination s'avère de plus en plus primordiale afin de préserver notre environnement.

L'apatite a été largement utilisée, grâce à sa grande capacité d'adsorption et d'échange, comme matériau capable d'immobiliser différents métaux lourds tels que, Cd^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , U^{+2} [106,107], et divers molécules organiques toxiques comme les colorants [108] et les pesticides [109,110]. Sa capacité d'adsorption a été aussi exploitée dans des réactions de catalyse [111].

b-2) Adsorption des métaux lourds

Généralement, la composition chimique des apatites varie grâce aux nombreuses possibilités de substitutions dans son réseau apatitique. Cette propriété leur confère un grand intérêt dans de nombreux domaines d'applications, en particulier dans les domaines des biomatériaux et la protection de l'environnement.

Des mécanismes ont été avancés pour expliquer la bonne affinité des apatites vis-à-vis des métaux lourds, liée à la fois à la nature du métal et celle de l'apatite. Trois types de métaux toxiques largement présentés dans les déchets industriels, à savoir le plomb le cadmium et le zinc. La détermination du mécanisme d'adsorption de ces métaux lourds sur l'hydroxyapatite continue d'être étudiée pour être élucidée [112].

b-3) Adsorption des macromolécules sur les apatites

L'apatite n'est pas seulement un bon échangeur d'ions, mais aussi un adsorbant qui est testé pour l'élimination des colorants et la séparation des protéines.

La réactivité surfacique des apatites mal cristallisées a fait l'objet d'une attention particulière grâce à leurs propriétés physico-chimiques analogues à celles du minéral osseux. Plusieurs études relatives à l'adsorption des macromolécules à intérêt biologique à savoir les acides aminés, les protéines et les acides carboxyliques sur ces apatites ont été menées par plusieurs auteurs.

Dans le but d'avoir de nouvelles familles de matériaux utilisables dans la formulation des os artificiels, des essais concernant l'adsorption de l'o-phosphoserine, le poly (L-lysine), le poly (L-acide glutamique), le poly (acrylate de sodium) sur l'apatite ont été effectués [113].

L'apatite est également étudiée comme support pour les médicaments à libération prolongée [114].

b-4) Adsorption des colorants

Les essais de décoloration des eaux usées de l'industrie de textile et quelques solutions colorées par le bleu de méthylène (indicateur coloré), bleu Maxillon (colorant cationique), rouge du congo et jaune Drimaren (colorants anioniques) ainsi que leurs mélanges par l'utilisation de l'apatite naturelle ont montré que l'adsorption du colorant sur cette apatite dépend amplement de la masse, de la granulométrie, du type du traitement du matériau utilisé,

du pH du milieu, de la concentration des solutions à traiter et de la température des eaux colorées [115]. Les capacités d'adsorption maximales ont été remarquées dans le cas du bleu de méthylène, du bleu Maxillon et du rouge de congo.

Une étude de l'adsorption du colorant (Alizarin Red S) sur la surface de l'hydroxyapatite a été réalisée. Le mécanisme d'adsorption proposé est dû essentiellement à l'établissement d'une liaison entre les ions Ca^{2+} et les deux groupements hydroxyles de ce colorant [116].

c) Les propriétés chimiques et physiques caractéristiques de l'hydroxyapatite

Les propriétés physiques de l'hydroxyapatite ont été largement étudiées. Ainsi, l'absorption IR de l'hydroxyapatite est due aux vibrations des groupements PO_4^{3-} et OH^- . Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par deux pics pour OH^- à 3562 cm^{-1} et 631 cm^{-1} et un groupe de pics pour PO_4^{3-} à 474, 570, 601, 954, 1030 et 1081 cm^{-1} comme le montre la figure III-5 [117,118]

c-1) Stabilité thermique : les apatites peuvent être préparées à haute température : leur stabilité, du moins à température inférieure à 1200°C , est connue. Cette stabilité est fortement dépendante de la composition de l'apatite [117,119].

c-2) Stabilité chimique : la plupart des apatites naturelles sont des composés sédimentaires et sont donc relativement peu solubles [117]. Le produit de solubilité est compris entre 10^{-117} et 10^{-115} pour l'hydroxyapatite et voisin de 10^{-121} pour la fluoroapatite [120].

c-3) Surface spécifique : généralement, la surface spécifique est déterminée par adsorption d'azote selon la méthode de B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller) . Pour l'os minéral, cette surface spécifique est de l'ordre de $100\text{ m}^2/\text{g}$, mais pour les apatites synthétiques elle est de l'ordre de $70\text{ m}^2/\text{g}$ et dépend de la méthode de synthèse utilisée [117,118].

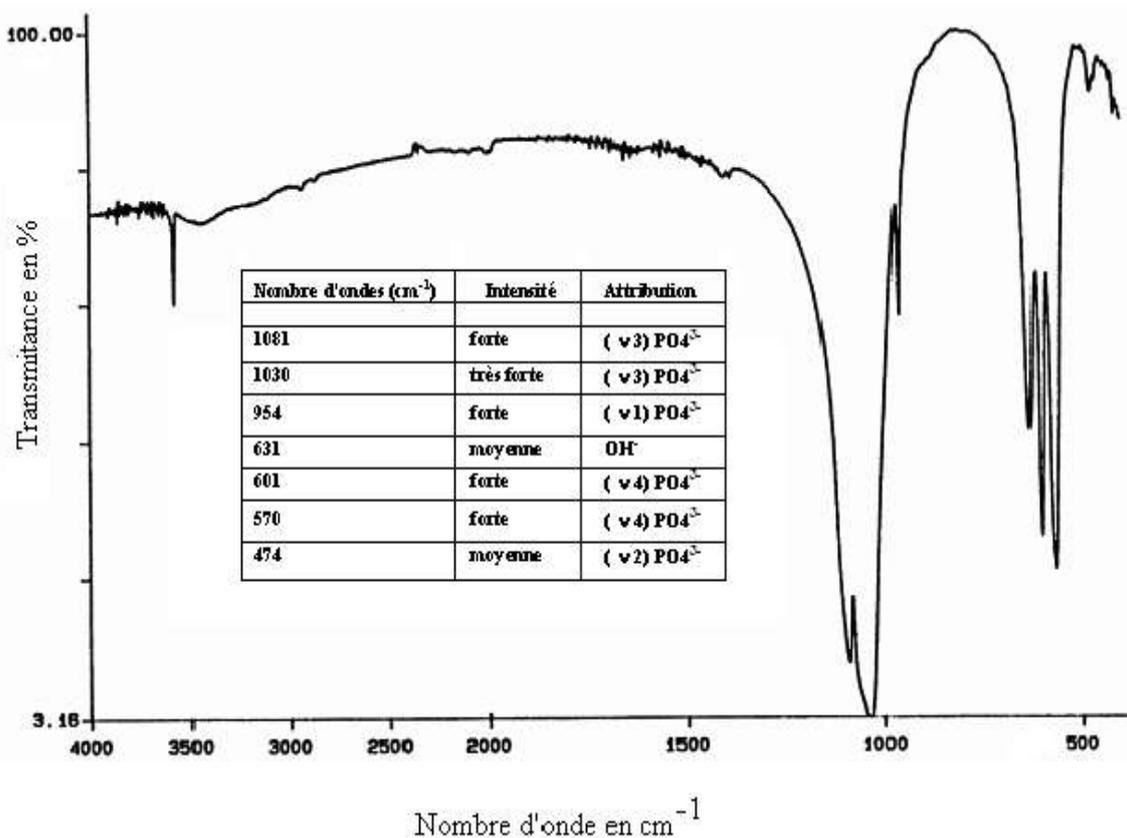


Figure III-5 : Spectre, positions et intensités des bandes IR de l'HAP [121]. .

d) Applications de l'hydroxyapatite

En raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité l'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine médical et dentaire [122,123].

L'hydroxyapatite synthétique est également utilisée couramment comme phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D3 et ses composés dérivés et les protéines dont l'adsorption sur l'HA met en jeu des interactions entre, d'un côté, les résidus carboxyliques et les résidus basiques à la surface des protéines avec, de l'autre côté, respectivement les ions Ca²⁺ et les ions PO₄³⁻ de l'hydroxyapatite [124,125].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'hydroxyapatite joue aussi un rôle important comme support catalytique en synthèse organique [126,127] ou en catalyse asymétrique pour l'obtention de composés énantiomères purs. Elle est également utilisée

comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres.

A. Doat et al. ont synthétisé en milieu eau-éthanol à 37°C des nanoparticules de phosphate de calcium dont des ions Ca^{2+} sont partiellement substitués par des ions Eu^{3+} (2-3%) qui confèrent à la bioapatite ainsi préparée un caractère luminescent et par conséquent, permettent une large application biologique [128].

Les apatites sont aussi utilisées comme additifs potentiels pour le traitement des sols pollués et comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs [129].

III-3-3-2-2. Les phosphates tricalciques (TCP)

Le TCP présentant un rapport Ca/P de 1,50, est également observé sous différentes formes cristallines : amorphe, apatitique α ou β .

a) Le phosphate tricalcique amorphe (TCP_{am} ou ACP)

Le TCP_{am} ou ACP présentant la formule, $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$ est une phase de transition lors de la précipitation d'apatites déficientes.

Le TCP_{am} ou ACP est obtenu en lyophilisant le solide récupéré juste après la filtration, ou en lavant le solide à l'alcool. Dans les deux cas, l'opération consiste à figer la phase amorphe en éliminant toute trace d'eau résiduelle susceptible de faire évoluer le composé amorphe vers un composé mieux cristallisé [103].

c) Le phosphate tricalcique apatitique (TCP_a)

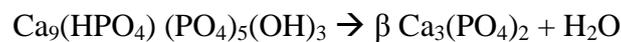
Le TCP_a est la forme cristallisée basse température du TCP_{am} . Il présente une formule différente puisque lors de la cristallisation il se produit une hydrolyse interne d'un groupement PO_4^{3-} [103]. Il se forme alors le composé de formule $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$. Il peut être obtenu grâce aux mêmes méthodes que précédemment (TCP_{am}) mais le gel est séché à l'étuve à 80°C, au lieu d'être lyophilisé [103].

Le TCP α se caractérise par un spectre infrarouge correspondant à une apatite déficiente (figure III-6). En effet, les bandes de vibrations des groupements PO_4^{3-} se trouvant

dans un environnement apatitique sont présentes. Une bande supplémentaire est observée à 875cm^{-1} , elle est caractéristique des groupements HPO_4^{2-} présents dans les apatites déficientes.

c) Le phosphate tricalcique β (βTCP)

Le βTCP est un phosphate tricalcique anhydre. Il est obtenu par calcination du TCPa ou de l'ACP [103]. Le βTCP est généralement employé lors de la réalisation de céramiques qui constituent à l'heure actuelle un substitut osseux de choix. Il est obtenu par chauffage à 900°C



Une calcination à 1125°C conduit à la formation de la phase αTCP . Il présente une structure rhomboédrique (groupe spatial R3c) [103] et les paramètres cristallins suivants:
 $a = 10,429 \text{ \AA}$ $c = 37,380 \text{ \AA}$

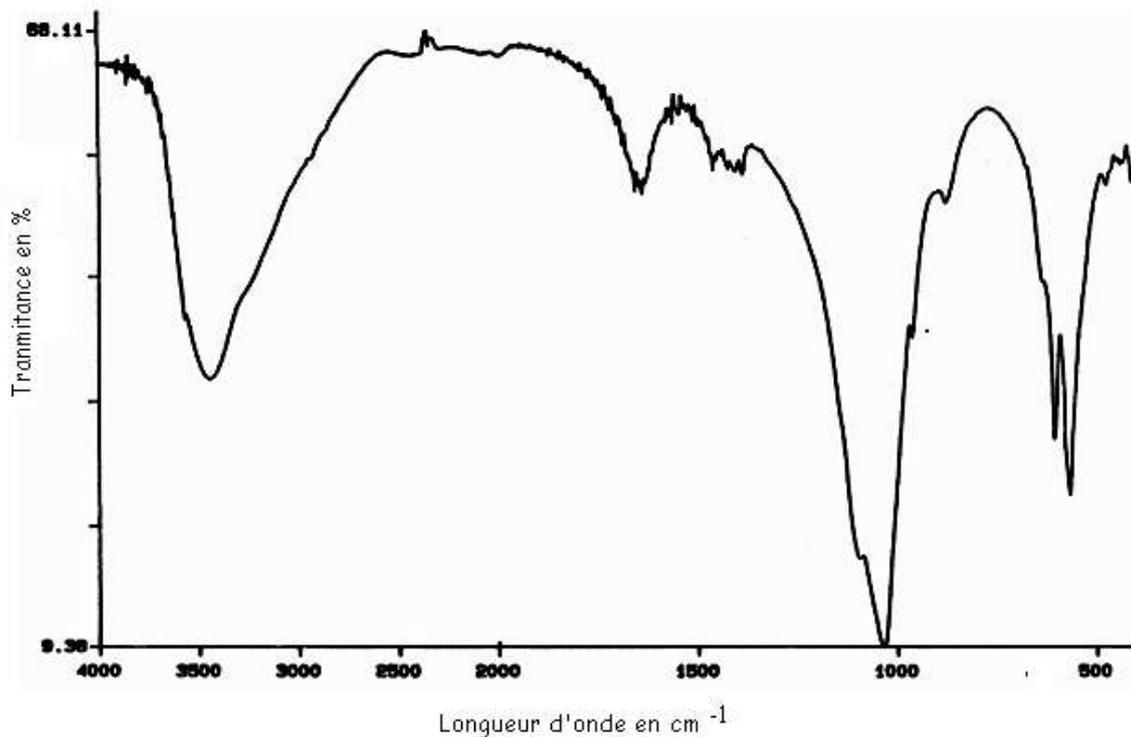


Figure III-6 : Spectre infrarouge (IR) de TCPa

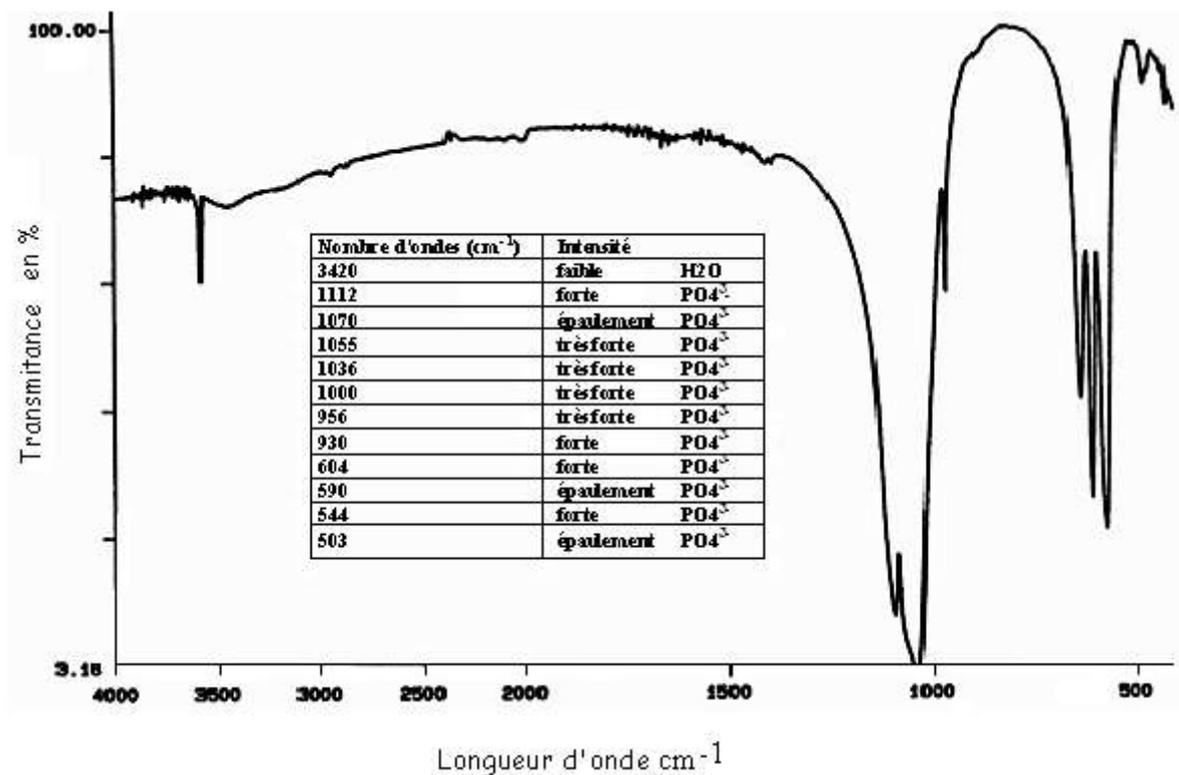


Figure III-7 : Spectre, positions et intensités des bandes IR du β TCP.

III-4. Les hydroxydes de cadmium

L'hydroxyde de cadmium est l'un des matériaux utilisés dans la fabrication d'électrodes des accumulateurs Ni-Cd .

Pendant aussi les opérations d'usinage des métaux et surtout lors des procédés de retraitement et de recyclage des piles usagées, par exemple, des quantités importantes de boues sont générées pouvant contenir des grandes proportions d'hydroxyde de cadmium .

Quand elles sont récupérées, ces boues sont des déchets qu'on peut valoriser pour traiter d'autres déchets.

Chapitre IV

Matériels et Méthodes

IV-1. Les matériaux adsorbants

IV-1-1. Présentation des matériaux adsorbants utilisés

a) Les matériaux minéraux phosphatés

- **Le phosphate tricalcique (TCP)**

Le phosphate tricalcique de formule chimique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de rapport Ca/P=1,5 a été préparé par précipitation d'une solution du chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$: 10g dans 100ml d'eau distillée) avec une solution de di-sodium hydrogénophosphate (Na_2HPO_4 : 5g dans 100ml d'eau distillée) à pH = 7 et à Température ambiante (25C°).

- **L'hydroxyapatite (Hap)**

L'hydroxyapatite (Hap), qui a été utilisée, a pour formule chimique stœchiométrique : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ avec Ca/P = 10/6 = 1,67 et pour pH = 7 ; elle a été dissoute à pH=2.

Sa réaction chimique avec le colorant est donnée par l'équation stœchiométrique suivante [130]:



Cette réaction montre que le milieu est tamponné au pH du système $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (pH7,2).

b) Les matériaux hydroxydés

L'hydroxyde de cadmium est un composé inorganique. Il s'agit d'un composé ionique cristallin blanc.

L'hydroxyde de cadmium est obtenu par le traitement de nitrate de cadmium avec l'hydroxyde de sodium selon la réaction suivante :

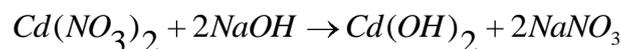


Tableau IV-1: Propriétés de l'hydroxyde de cadmium

Formule moléculaire	$\text{Cd}(\text{OH})_2$
La masse molaire	146,43 g / mol
Apparence	cristaux blancs
Densité	4,79 g / cm ³
Point de fusion	130 °C
Point d'ébullition	300 °C (décomposition)
Solubilité dans l'eau	0,026 g/100 ml
Solubilité	solubles dans les acides dilués
structure cristallin	hexagonal

IV-1-2. Caractérisation des matériaux sorbants étudiés

a) Par Spectroscopie d'absorption IR :

Nous allons présenter les spectres IR des deux sorbants utilisés dans cette étude :

- le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ préparé à partir de CaCl_2 et Na_2HPO_4 .
- l'hydroxyapatite synthétique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ préparée et fournie par le laboratoire LERISM de Toulouse.

Le spectre (a) : présente les bandes d'absorption de phosphate tricalcique dont les nombres d'onde sont compris entre 1400-1600 cm^{-1} et les pics à 1030 et 1081 cm^{-1} sont caractéristiques des PO_4^{3-} .

Le spectre (b) : présente plusieurs bandes caractéristiques d'une hydroxyapatite synthétique. Les bandes d'absorption montrent des nombres d'onde compris entre 1400-1600 cm^{-1} caractéristique des CO_3^{2-} résiduels ; la bande large à 3400 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation OH ; les pics à 1030 et 1081 et ceux à 601 et 607 cm^{-1} sont caractéristiques des PO_4^{3-} .

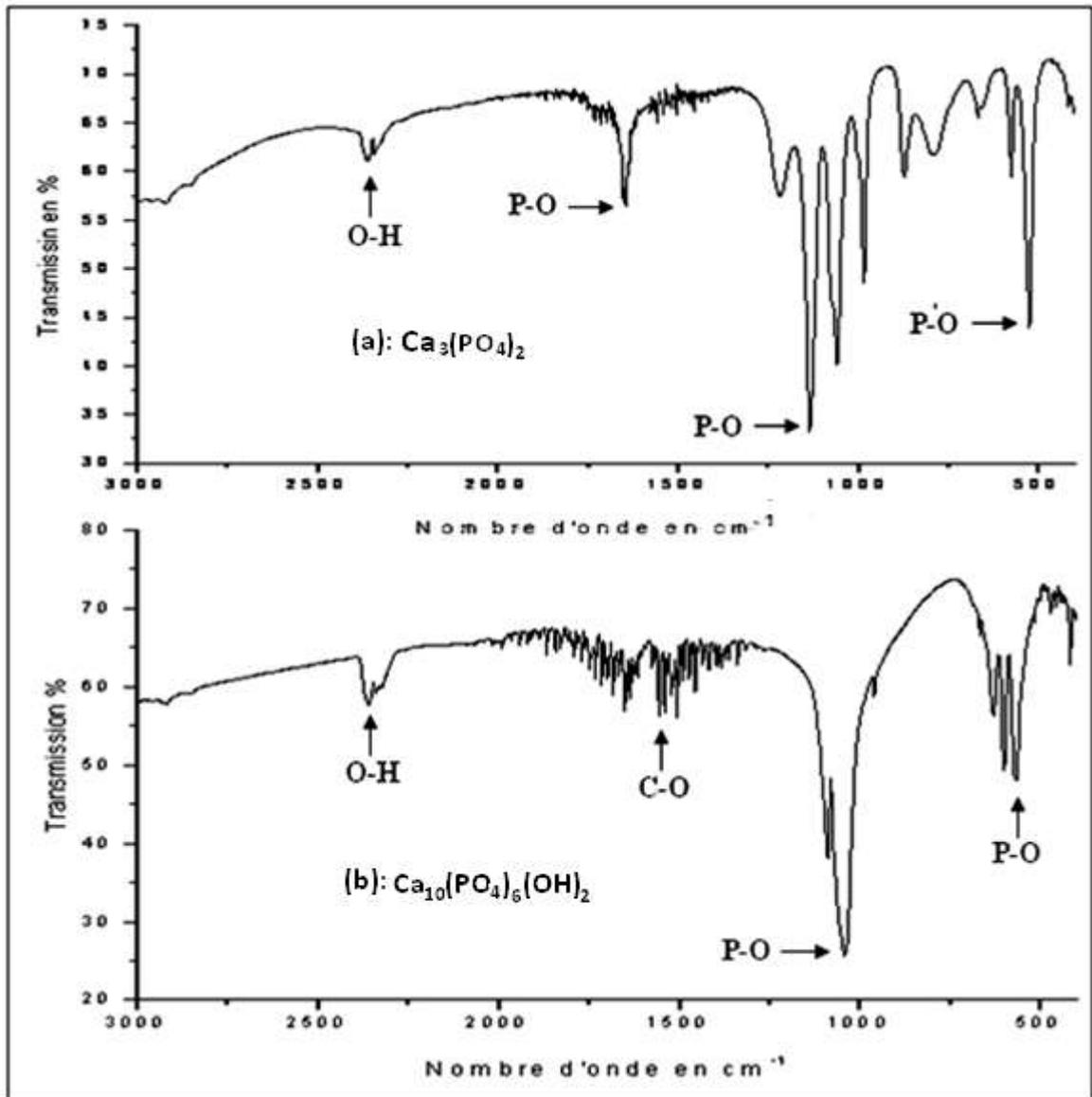


Figure IV-1 : Les deux spectres d'absorption IR des matériaux phosphatés utilisés dans cette étude.

b) Caractérisation morphologique MEB

Toutes les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un microscope à fin de limiter les effets de charge et atteindre une résolution de 5 micromètres.

Au MEB à résolution (5 micromètres) (figure IV-2 -a), la poudre d'hydroxyapatite se présente sous forme d'agrégats.

Par contre le TCP préparé à 25°C et étuvé à 80°C à résolution (5 micromètres) se présente sous forme de gros cristaux

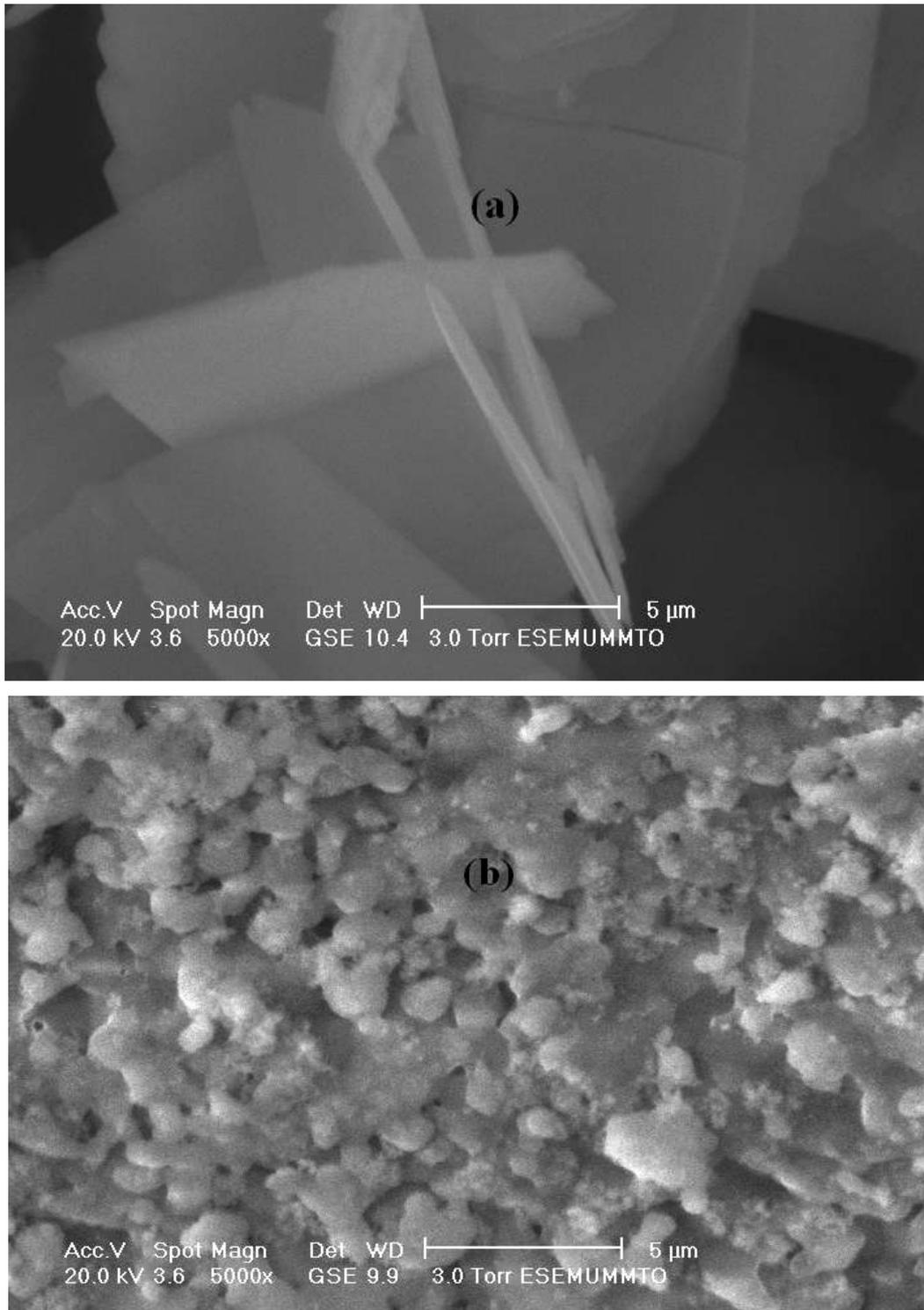


Figure IV. 2 : -a : Cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) de TCP préparé à 25°C et étuvé à 80°C à 5 micromètres avant traitement ;
-b : Cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) de Hap à 5 micromètres avant traitement.

IV-2. Les colorants

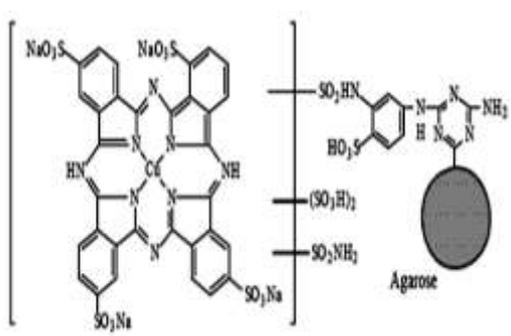
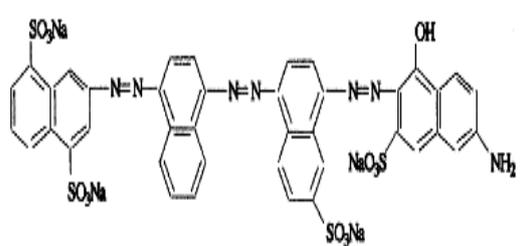
Les colorants qui ont fait l'objet de la présente étude sont le solophényl bleu et le bleu turquoise. Ce sont des colorants synthétiques destinés à la teinture chimique. Ils nous ont été fournis gracieusement par l'Entreprise des Textiles **Cotitex** de **Draa Ben Khedda**.

Le colorant bleu Turquoise (BT ou TB : Turquoise Blue) est un *colorant réactif* : sa dénomination selon le Color Index (CI) est *Reactive blue 72*. Il est destiné à l'impression du coton et des fibres cellulosiques et son groupe actif est un *phthalocyanine de cuivre*. Les tissus imprimés avec cette gamme de colorants ont un excellent niveau de brillance ainsi qu'une très bonne solidité.

Le colorant bleu solophényl (BS ou SB : Solophenyl Blue), est un *colorant direct* : sa dénomination selon le Color Index (CI) est *Direct blue 71*. Il est destiné à l'impression des fibres cellulosiques ; son groupe actif est *azoïque*.

Les caractéristiques de ces deux colorants sont présentées dans le tableau **IV-2**.

Tableau IV-2 : Caractéristiques des colorants chimiques employés

Noms chimiques	Abréviations	Structures	Classe chimique	λ_{\max} (nm)
Bleu Turquoise PGR (Reactive Blue 72)	BT		Réactif	630
Bleu Solophenyl GL (Direct Blue 71)	SB		Direct	588

IV-3. Dispositif Expérimental :

Cette partie décrit l'étude de la co-précipitation des colorants sur les matériaux minéraux phosphatés (le TCP et l'Hap) ainsi que les matériaux hydroxydés ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$).

IV-3-1. Préparation des solutions

Les solutions sont préparées dans de l'eau distillée en dissolvant les quantités requises de chaque colorant, sans purification préalable.

IV-3-2. Déroulements des expériences

Les expériences ont été réalisées en « mode batch », méthode de simple équilibre : dans un bécher de 100ml de solution de colorant et en versant rapidement le sorbant ; le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 250 tours/minute, à une température ambiante ($22 \pm 3\text{C}^\circ$) en utilisant le dispositif représenté sur la Figure IV-3.

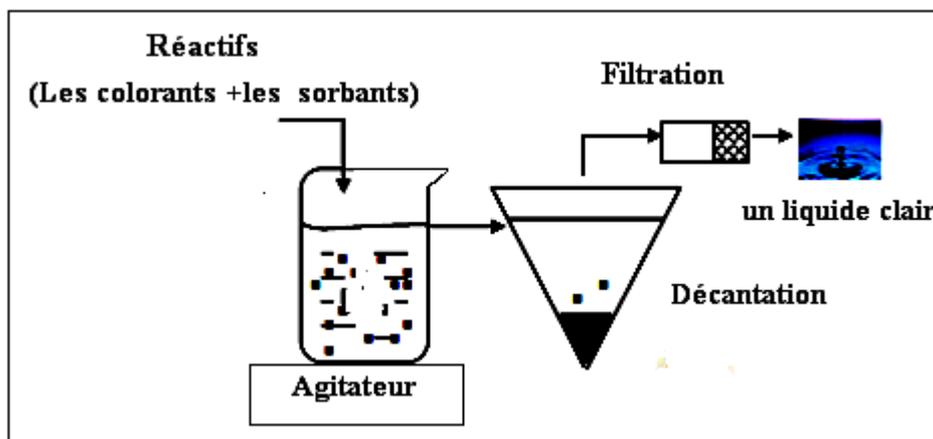


Figure IV- 3 : Dispositif Expérimental de la co-précipitation des colorants sur les matériaux phosphatés en solution aqueuse

1- Déroulement d'une expérience avec l'adsorbant minéral TCP :

L'influence de la précocité du mélange des réactifs (Na_2HPO_4) et ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à été clairement mis en évidence par Sharrock et al. [131] qui ont réalisé une expérience simple qui consiste à mélanger deux volumes de solution CaCl_2 et Na_2HPO_4 sous forme d'un gel, et à le verser dans l'effluent selon le mode (2) montré dans la figure IV-4. Ils ont montré aussi que la vitesse de décoloration est moins importante par rapport au mode (1) .

Dans le cas présent, le mode de mise en contact des réactifs est celui montré dans la figure IV-4 qui consiste à verser x ml de la solution (Na_2HPO_4) et y ml de la solution ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans l'effluent, en agitant pendant 10min. la concentration en calcium varie et la concentration en phosphate est ajusté de façon obtenir un ration Ca/P=1,5 et de pH=7,1

La réaction de formation du TCP est donc la suivante :

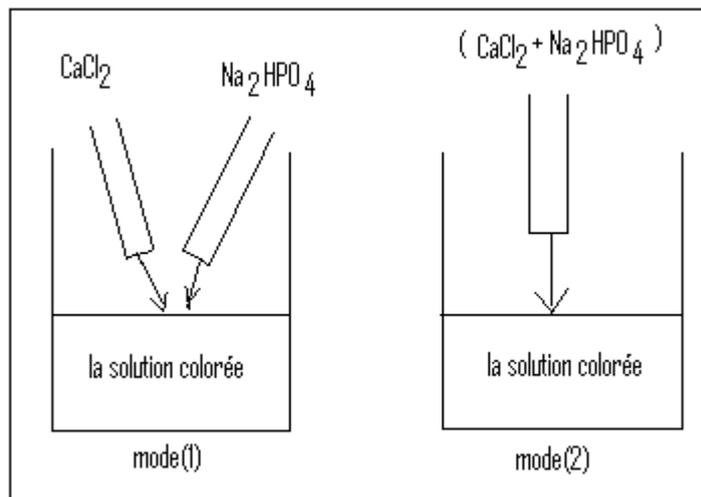


Figure IV-4 : le mode de mise en contact des réactifs (CaCl_2 et Na_2HPO_4)

2- Déroulement d'une expérience avec l'adsorbant minéral Hap

Dans le cas de l'hydroxyapatite, on verse directement z ml de la solution d'Hap (10g/100ml) dissoute à pH=2 dans la solution colorée.

Après décantation, une partie du surnageant a été prélevée à partir de chaque réacteur, puis centrifugée pour obtenir un liquide clair. Des prélèvements sont effectués à intervalles de temps réguliers.

L'ajustement du pH se fait par ajout de quelques gouttes de NaOH (20%) ou de HCl (37%).

La mesure du pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre de type **HANNA HI 8314**. La figure IV-5 montre brièvement les étapes suivies lors de ces expériences en batch.

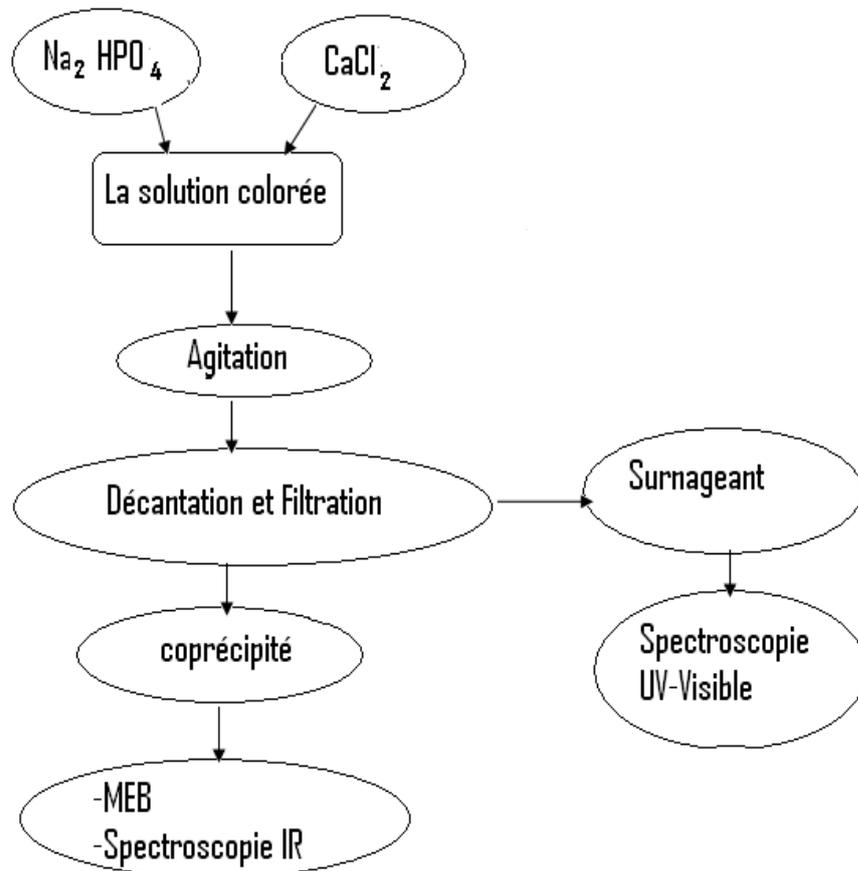


Figure IV- 5: Etapes suivies lors des différentes opérations de sorption en batch par coprécipitation des colorants sur l'adsorbant phosphate tricalcique (TCP).

Le principe est le même avec le sorbant hydroxyapatite (Hap).

3- Déroulement d'une expérience avec l'adsorbant minéral Cd(OH)₂ préparé à partir d'une solution de Cd(NO₃)₂

Dans une série de fioles de 50ml numérotées de 1, 2, 3, 4 ; on introduit 2ml de colorant de concentration 1g /L. On y ajoute sous agitation de 0,1 ; 0,3; 0,5 ; 0,8ml d'une solution de Cd(NO₃)₂ 1M ainsi que 1ml de NaOH à 0,25N.

On ajuste la solution, jusqu'au trait jaugé, avec de l'eau distillée après environ une minute on remarque la décantation (formation d'un solide au fond de la solution) et on procède à la lecture de l'absorbance de la phase liquide. Le pH du mélange est alcalin (pH=11).

IV-4. Techniques d'analyse utilisées

IV-4-1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité i_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité i du faisceau initial.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Eq IV.1}$$

Avec:

A : Absorbance

ε : coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l : épaisseur de la cellule optique

C : la concentration de soluté

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil (UV-1601pc Shimadzu), possédant une gamme spectrale de 190nm à 900nm. Une cellule en QUARTZ de 10mm a été employée.

Les longueurs d'onde de l'absorbance maximale à la longueur d'onde spécifique de chaque colorant figure (IV-6) sont 588nm et 630nm respectivement pour le bleu solophényl et le bleu turquoise. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0

à 300mg/l, les courbes d'étalonnage des deux colorants sont données par les courbes de la figure (IV-7)

L'efficacité d'élimination de colorant en pourcentage (E%) est calculée comme suit :

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Eq IV.2}$$

Et les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{C_i - C_f}{V} \times m \quad \text{Eq IV.3}$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant

C_i : Concentration initiale en colorant (avant traitement) en (mg/l)

C_f : Concentration finale en colorant (après traitement) en (mg/l)

m : masse d'adsorbant en (g)

V : le volume de solution en (l)

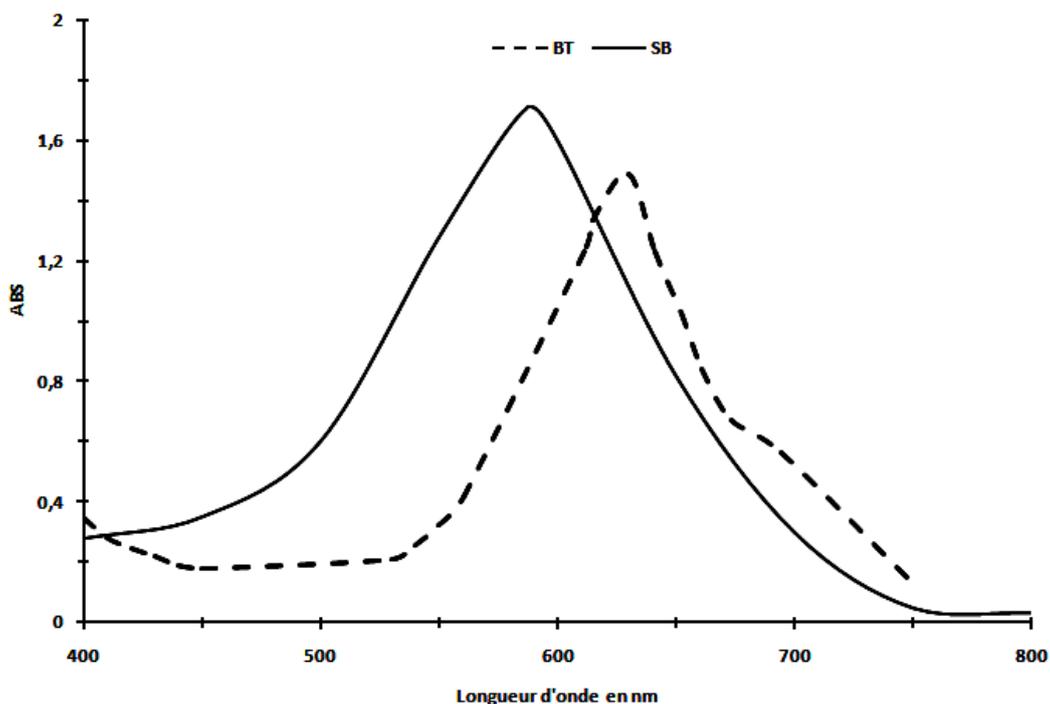


Figure IV-6 : Spectres d'absorption de chaque colorant dans le Visible (Co=50mg/l à pH initial).

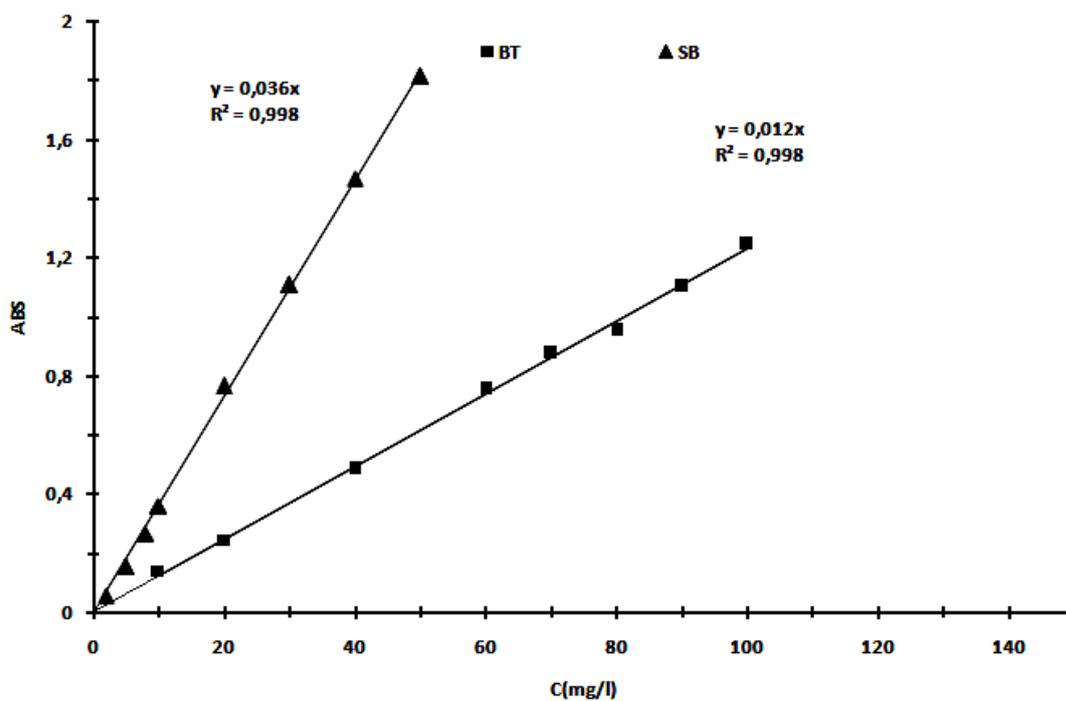


Figure IV-7 : courbe d'étalonnage de chaque colorant aux absorbance maximums

IV-4-2. Analyse des solides

Les échantillons solides récupérés après filtration, sur un papier filtre, dans un entonnoir en verre à température et pression ambiante, après ils sont séchés à l'air libre, afin d'éviter toute transformation pouvant altérer leur nature ; puis analysés par les méthodes analytiques : MEB et IR .

Chapitre V

Résultats et Discussion

***Elimination de colorants textiles
par les matériaux minéraux en solution aqueuse
(Décontamination par co-précipitation)***

Le phénomène de co-précipitation intervenant dans le traitement chimique des effluents liquides contenant les colorants textiles, peut être décomposé en deux processus ayant lieu simultanément : la formation de la phase solide par précipitation et l'incorporation dans celle-ci du composé présent à l'état de traces dans la solution.

La précipitation est induite par la mise en contact de deux espèces solubles qui réagissent pour former un produit moins soluble de structure organisée et régulière appelé cristal.

La co-précipitation est un phénomène qui met en jeu à la fois des phénomènes chimiques et physiques, et dans la présente étude elle se manifeste par une grande sensibilité aux paramètres suivants :

- ✓ La quantité de sorbant ;
- ✓ La concentration et le type de l'adsorbat (le colorant) ;
- ✓ Le pH de la solution ;
- ✓ Le temps de décantation.

***V.A. Co-précipitation versus adsorption de colorant textile Direct Bleu 71 (SB)
avec le phosphate tricalcique (TCP) en solution aqueuse***

V.A.1. Influence de quelques paramètres sur la sorption

V.A.1-a. Etude de l'influence de la masse de sorbant phosphate tricalcique

Dans le but de connaître la quantité minimum de TCP qu'il faut utiliser pour éliminer le colorant SB, on a mis en contact 100 ml de solution de colorant à une concentration de 25mg/l avec différentes quantités de TCP.

Sur la figure V-1, nous avons représenté la variation des quantités de colorant adsorbées par gramme de TCP en fonction du rapport de la masse du TCP sur le volume de la solution.

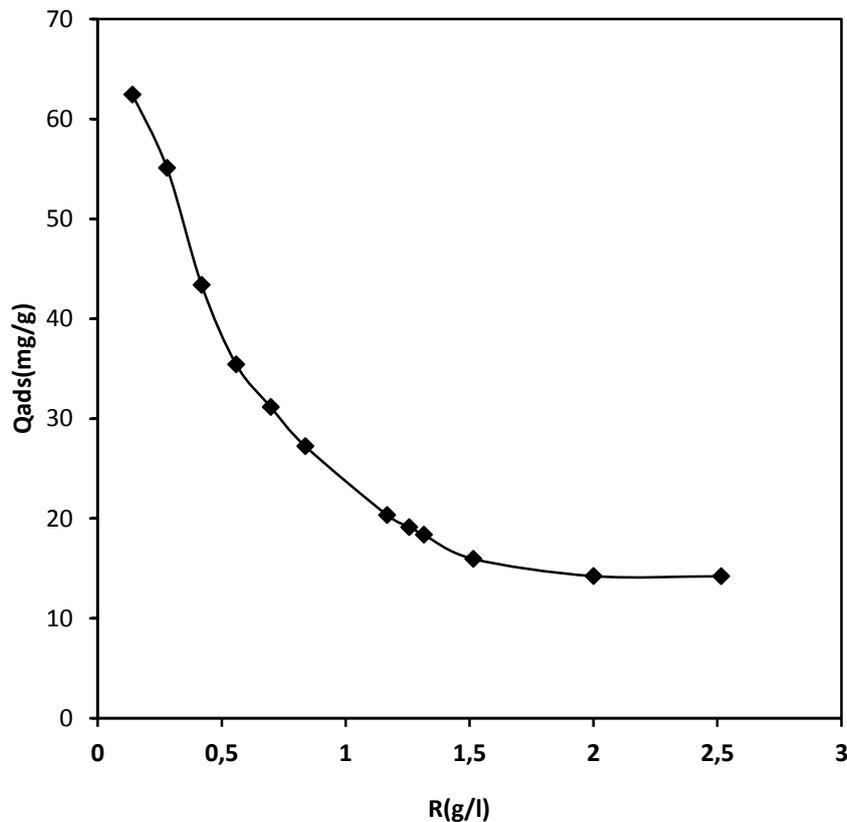


Figure V-1 : Quantité fixée de colorant par gramme du TCP en fonction du rapport R (masse du TCP/volume de la solution) ($C_{(SB)} = 25 \text{ mg/l}$, pH initial)

Cette courbe montre que les quantités retenues sont maximales pour les faibles rapports et diminuent avec l'augmentation de ce rapport pour se stabiliser à grandes valeurs. Cette variation est due à une augmentation de l'aire superficielle libre des grains du phosphate tricalcique pour les faibles rapports.

En effet, la diminution de la concentration de la suspension du TCP, entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces sorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

Di Toro et al. [132] et Severston et al. [133] ont attribué cette diminution à une désorption de la fraction labile du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaire quand la masse d'adsorbant augmente.

Il est, par ailleurs, admis que l'adsorption est favorisée quand le colorant est à faible concentration (rapport R petit) quand il y'a plus de sites d'adsorbants que de molécules à adsorber

D'autre part, Van Hoff et Andreus [134] expliquent la diminution de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse de sorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long.

Pour mieux mettre en évidence l'efficacité du phosphate tricalcique (TCP) pour la rétention de ce colorant, nous avons reporté sur la figure V-2, l'évolution des pourcentages d'élimination de colorant de la phase aqueuse en fonction de la masse de sorbant TCP.

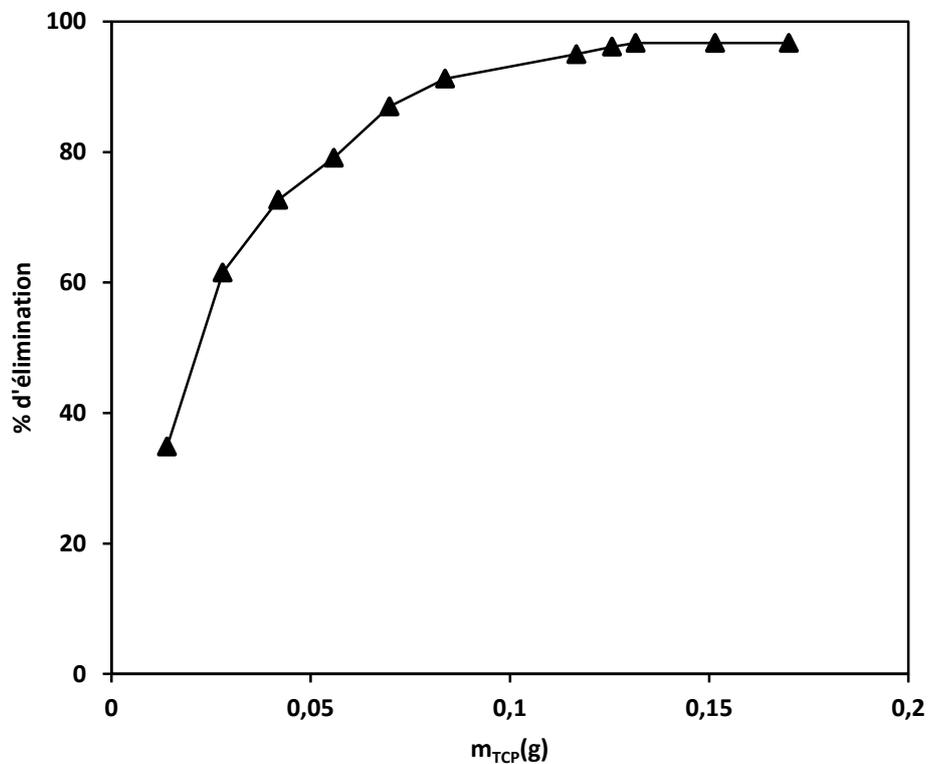


Figure V-2 : Variation de % d'élimination de colorant SB par le TCP en solution aqueuse ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{SB} = 25\text{ mg/l}$; $V = 100\text{ ml}$; $t = 15\text{ mn}$; $pH = 7.1-7.3$)

Nous constatons que les pourcentages de décoloration de la solution augmentent à mesure que la masse du TCP augmente, jusqu'à la décoloration totale de la solution. En 15min, on peut éliminer, 72,68 % de colorant pour 41,88mg de TCP et 96 % de colorant pour 116,7mg de TCP.

V.A.1-b. Etude de l'influence de la quantité de colorant Bleu Direct 71 (SB)

Pour assurer une bonne dispersion des particules solides du TCP, nous avons adopté la valeur de 0,4188g/l (ou 41,88mg/100ml).

L'examen de la figure V-3 montre l'influence de la concentration initiale sur la capacité de fixation du colorant bleu direct 71 (SB) sur le TCP. On constate une capacité de fixation maximale à 92 mg/g pour une concentration de colorant de 50 mg/l et une quantité de TCP de 41,88 mg/100ml. Dans ces conditions le taux d'abattement de coloration est de 77 % en 15 min.

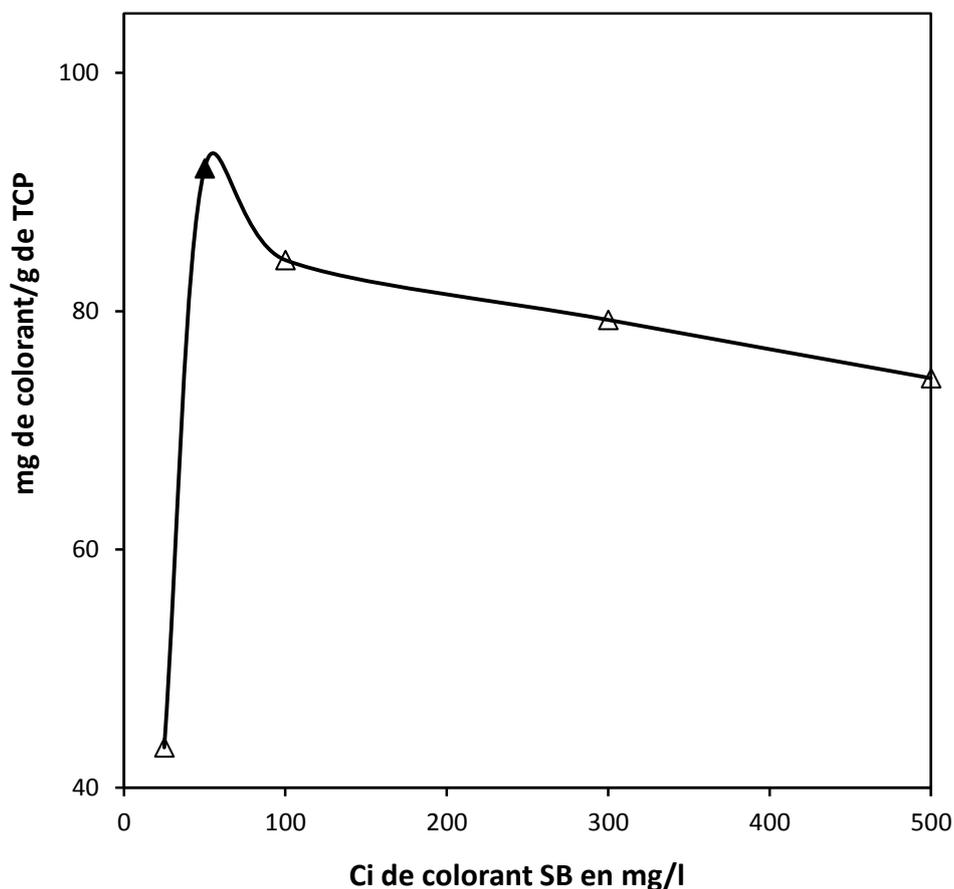


Figure V-3 : Capacité de fixation du colorant SB à 25°C
($m_{TCP} = 41,88\text{mg}$; $\text{pH}=7,1-7,3$; $V=100\text{ml}$; $t_{\text{décantation}}=15\text{mn}$)

V.A.1-c. Etude de l'influence de temps de décantation

Nous avons constaté (figure V-4) que le traitement nécessite un temps de près de 1h pour atteindre un taux d'élimination de 97,8 % et 84 % respectivement pour des concentrations en colorant de 2,5 mg / 100 ml et 30 mg / 100 ml, à pH neutre et 41,88mg de TCP.

Cependant, après 15min de décantation, une dégradation partielle et non complète de colorant a été observée pour une concentration de colorant SB de 25mg/l, nous avons constaté un taux d'élimination d'environ 73 %. A 30 mg de colorant et 41,88 mg de TCP l'élimination de colorant est très faible en 15min, partielle en 60min et totale en 24h. On conclut que l'excès de colorant peut être éliminé par une quantité minimale d'adsorbant en une nuit.

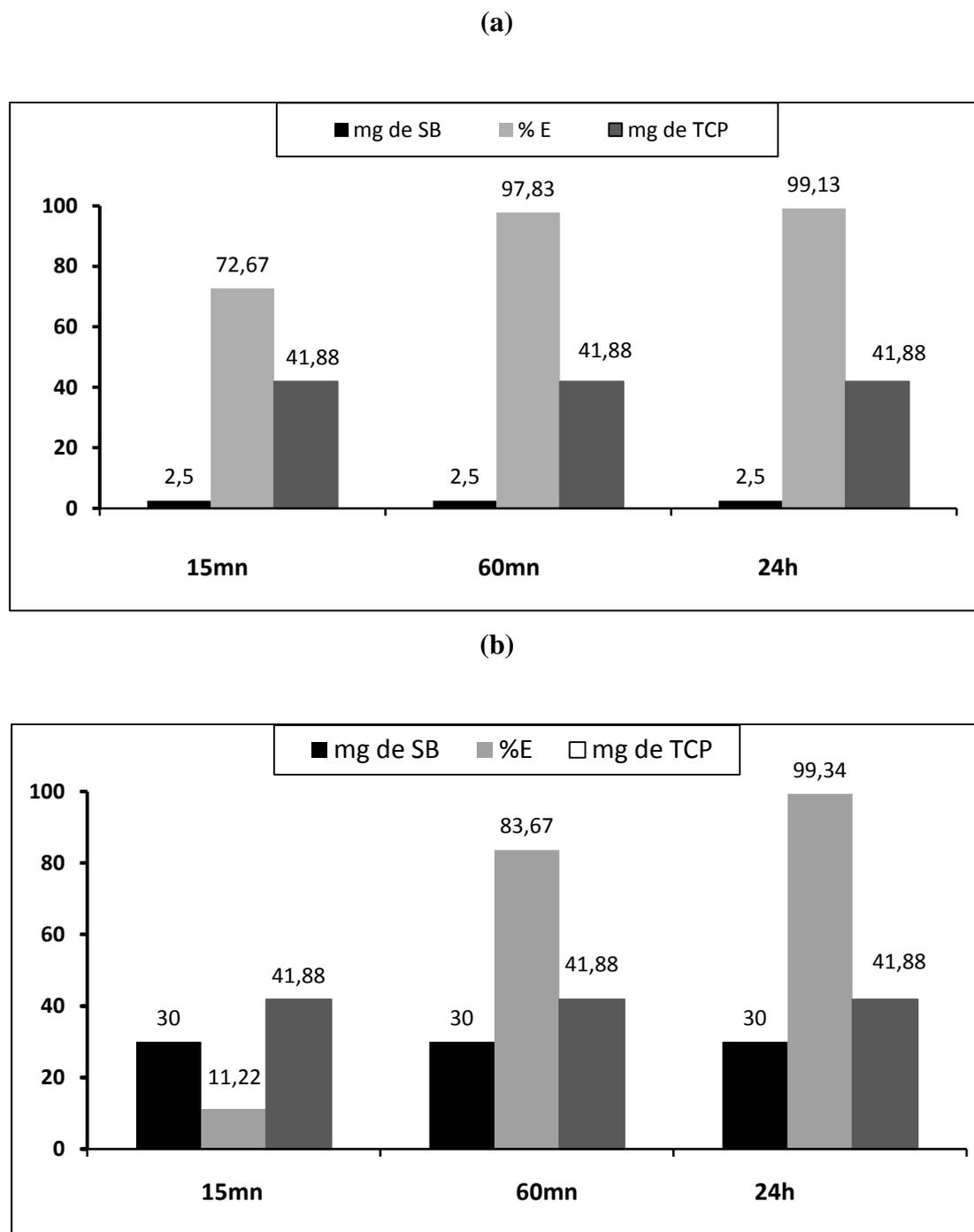


Figure V-4 : Influence de temps de décantation sur l'élimination de colorant SB en solution aqueuse pour les concentrations 25mg/l et 300mg/l ($m_{TCP} = 41,88\text{mg}/100\text{ml}$; $pH = 7,1-7,3$).

V.A.2. Mécanisme de rétention du colorant SB sur le TCP

Les solides colorés récupérés ont été analysés par MEB et IR.

V.A.2-a. Caractérisation morphologique (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) figure V-5, montre que les grains de TCP sont fortement agglomérés et denses que le TCP de référence, la matière organique recouvre les cristaux de TCP et forme une couche de dépôt en surface. On déduit un précipité amorphe de colorant qui se forme au cours de la co-précipitation à la surface des cristaux de TCP.

Le colorant SB possède trois groupements polaires (hydrophile) amine, phénol et sulfonate de sodium, qui peuvent avoir des affinités avec la surface ionique de TCP.

L'adsorption de colorant sur le TCP peut être expliquée par une interaction forte entre les groupes phénol et amine dans la molécule de colorant et les ions calcium.

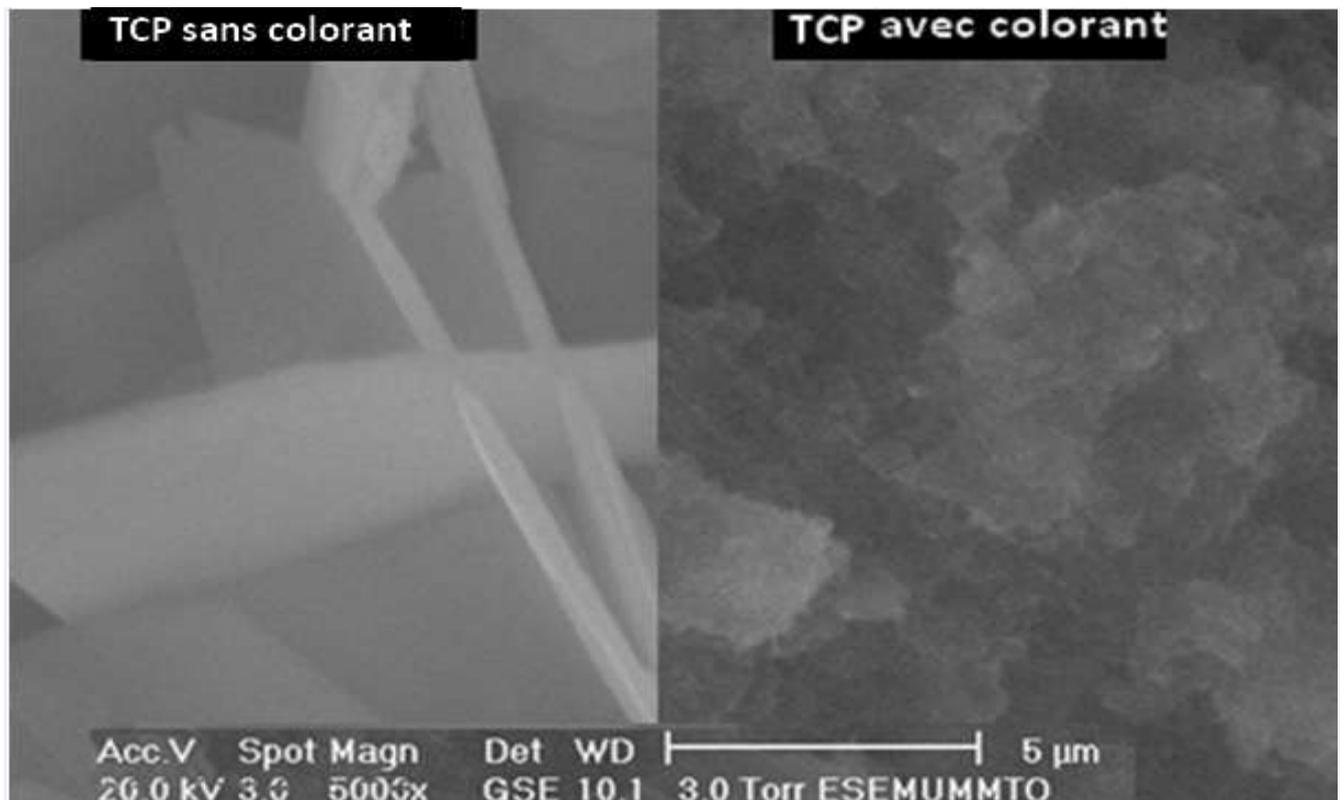


Figure V-5 : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de TCP préparée à 25°C et étuvée à 80°C à un agrandissement de 5000X avant et après traitement avec le colorant Solophenyl Bleu SB.

V.A.2-b. Analyse spectroscopiques IR

Les analyse IR (figure V-6) montrent une large bande de vibration attribuée à (ν sH₂O) et au phénol à des longueurs d'onde autour de 3400cm⁻¹ et une bande de vibration de liaison environ de 1650 cm⁻¹, attribuée à l'eau adsorbée δ (H₂O) [135] ; δ (H₂O) est moins importante après co-précipitation par rapport à celle de TCP pur. Les longueurs d'ondes à 1510 cm⁻¹ et 1380 cm⁻¹ sont liées aux propriétés acide-base des groupes fonctionnels de surface tels que le groupe amine primaire [136]. La diminution de la hauteur du δ (H₂O) après co-précipitation du colorant par le TCP pourrait être attribuée à des propriétés hydrophobes du colorant, les molécules de ce dernier remplaçant celles de l'eau. Mais ces résultats devraient être confirmés en utilisant des colorants à même structure de base et comportant des groupements différents.

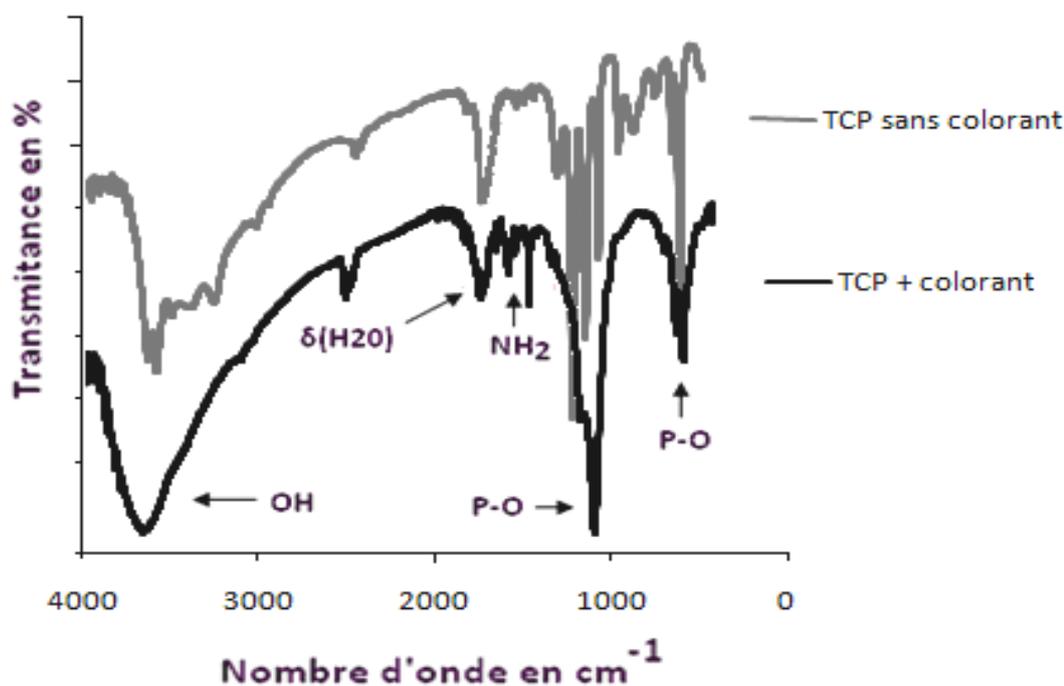


Figure V-6 : Spectre infrarouge du phosphate tricalcique TCP avant et après traitement avec le colorant Solophenyl Bleu SB.

Ainsi, cette analyse complémentaire à l'analyse par MEB confirme bien que le processus est de type adsorption de surface.

Après la formation de la population de particules, le comportement de colorant Bleu Direct CI 71 (SB) au voisinage d'un cristal en formation (le TCP) constitue un second niveau

de phénomène de co-précipitation, l'intérêt de ce dernier réside dans le fait qu'une fois la réaction de co-précipitation achevée ; la concentration en solution du contaminant est plus faible que la solubilité de sa phase solide pure.

Ainsi, dans le cas présent, l'adsorption est un phénomène qui intervient également dans ce traitement par co-précipitation, pour réaliser le transfert de contaminant (le colorant) de la phase liquide vers la phase solide ; Une fois les particules formées (TCP) leurs surface est active et capable de retenir les colorant

V.A.3. Etude cinétique d'adsorption de colorant SB par le TCP

Pour étudier la cinétique d'adsorption de colorant SB à 25°C, un volume de 100ml de solution contenant le colorant de concentration 25 mg/L est mis en contact avec une quantité de 0,4188 g d'adsorbant dans un bécher.

D'après la figure V-7, le temps nécessaire à l'équilibre, est de 15mn pour les concentrations de 5 mg/l et 10 mg/l ; de 30 mn pour la concentration de 25 mg/l ; de 60 min pour les concentrations de 40 mg/l et 50 mg/l. Nous remarquons que le temps d'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration de colorant.

De la mise en contact d'une suspension du phosphate tricalcique avec un colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité retenue augmente. La cinétique d'adsorption de colorant SB a été réalisée à pH initial de la solution pour des concentrations initiales de 25mg/l et 50mg/l avec une masse de phosphate tricalcique constante de 418,8 mg/l..

La figure V-8 montre que la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre.

Le temps d'équilibre d'adsorption de ce colorant est de 30 min pour 25 mg/l et de 60 min pour 50 mg/l. Le taux d'abattement de la couleur est 97,1 % et 95,85 % respectivement pour 25 mg/l et 50 mg/l.

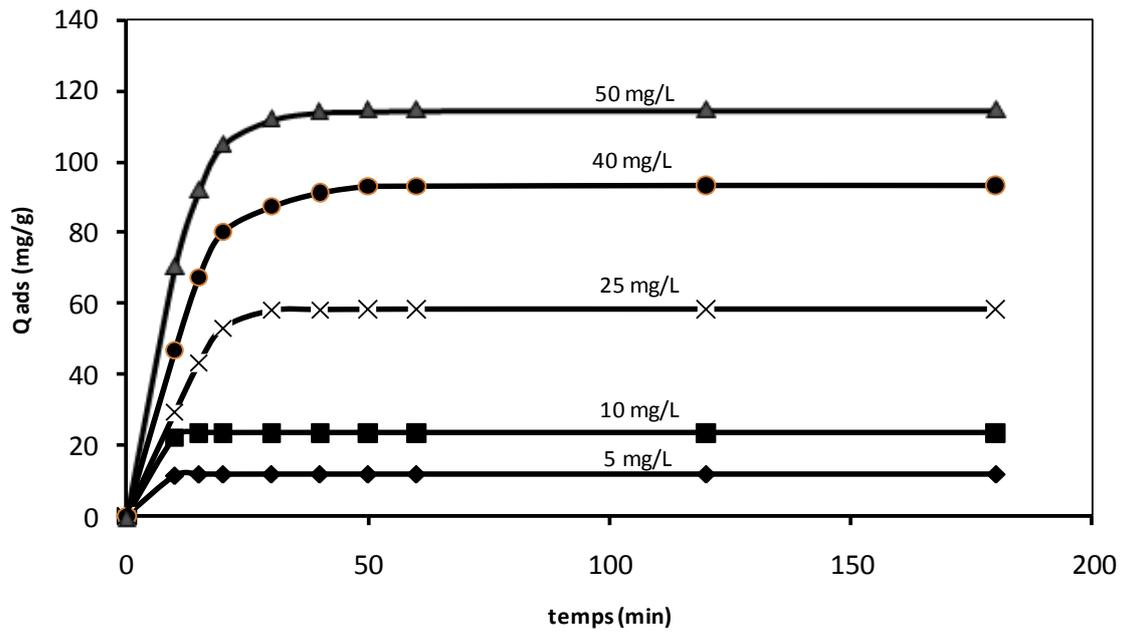


Figure V- 7: Cinétique d'adsorption du Bleu Direct 71 (SB) sur le phosphate tricalcique ($R = 0,4188\text{mg/l}$; $V = 100\text{ml}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7.1-7.3$)

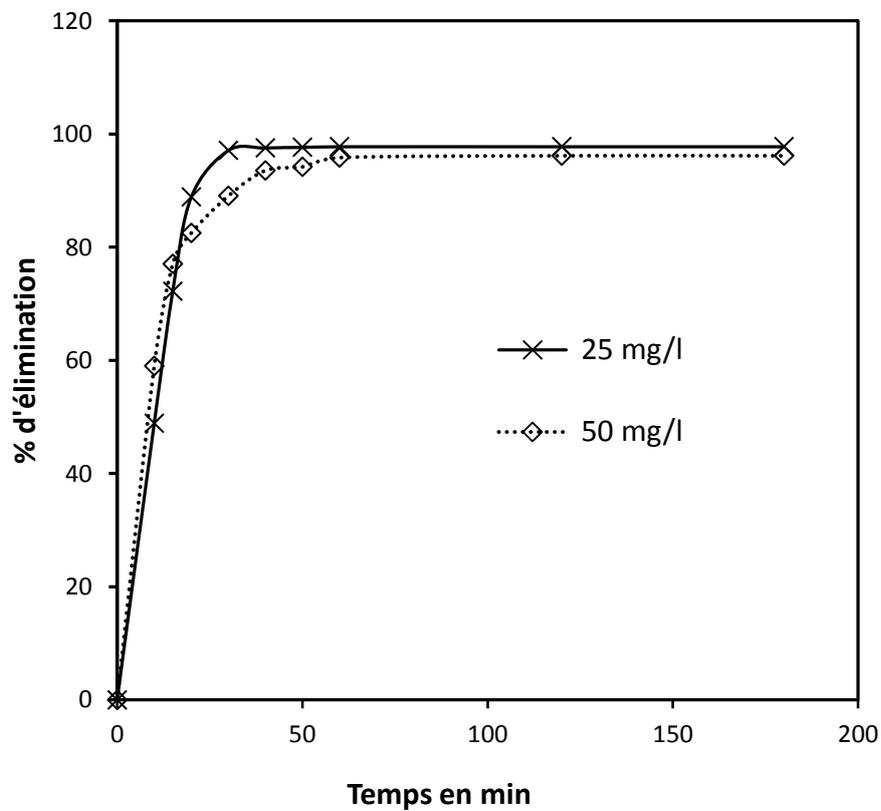


Figure V-8 : Influence de concentration sur le taux d'élimination du Bleu Direct 71 (SB) par le phosphate tricalcique

Ordre cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption ; dans cette étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du premier ordre et du deuxième ordre établis par Lagergren [137].

L'équation qui décrit le modèle du premier ordre est de la forme suivante :

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1)$$

Avec :

q_e (mg/g) : La quantité de colorant adsorbée à l'équilibre

q (mg /g) : c'est la quantité de colorant adsorbée à l' instant t

K_1 (min⁻¹) : la constante cinétique de la réaction d'adsorption

Le tracé de $\log_{10} (q_e - q)$ en fonction du temps pour le colorant (SB) donne une forme linéaire montré dans la figure V-9. La valeur de K_1 a été calculée à partir de la pente de cette droite.

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q)^2 \quad (2)$$

Avec K_2 (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$$

La constante K_2 peut être déterminée à partir de la pente de la droite $1/(q_e - q)$ en fonction du temps (figure V-10).

A partir de l'ensemble des paramètres cinétiques déterminés de ces droites. On voit bien que la valeur du coefficient de corrélation R^2 pour le modèle du premier ordre était plus proche à 1(0,961) que du modèle de deuxième ordre (0,791). Le modèle du premier ordre donne alors une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du deuxième ordre.

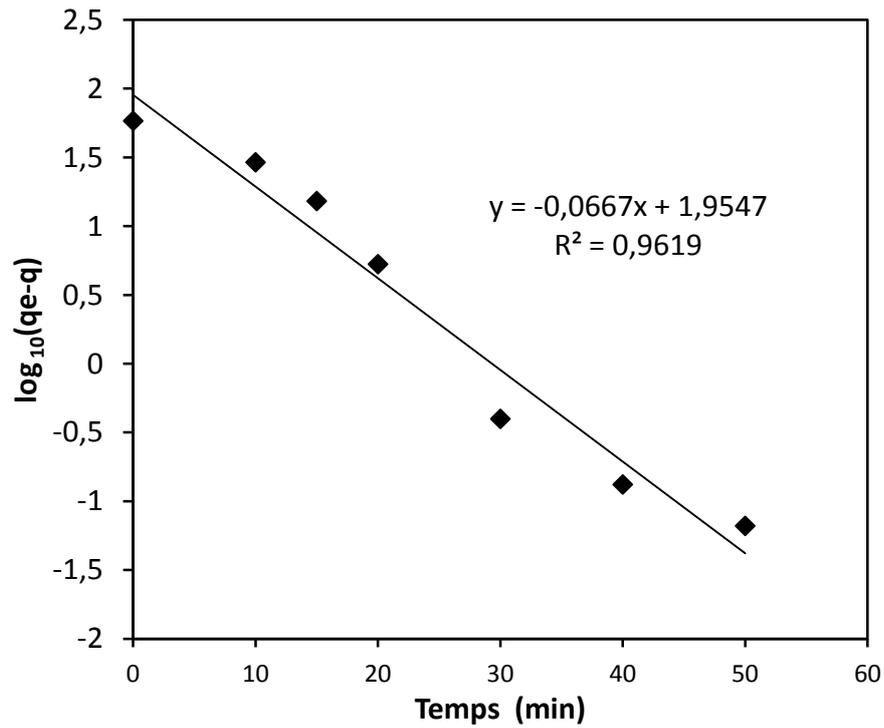


Figure V-9 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre ($C_i = 25\text{mg/l}$)

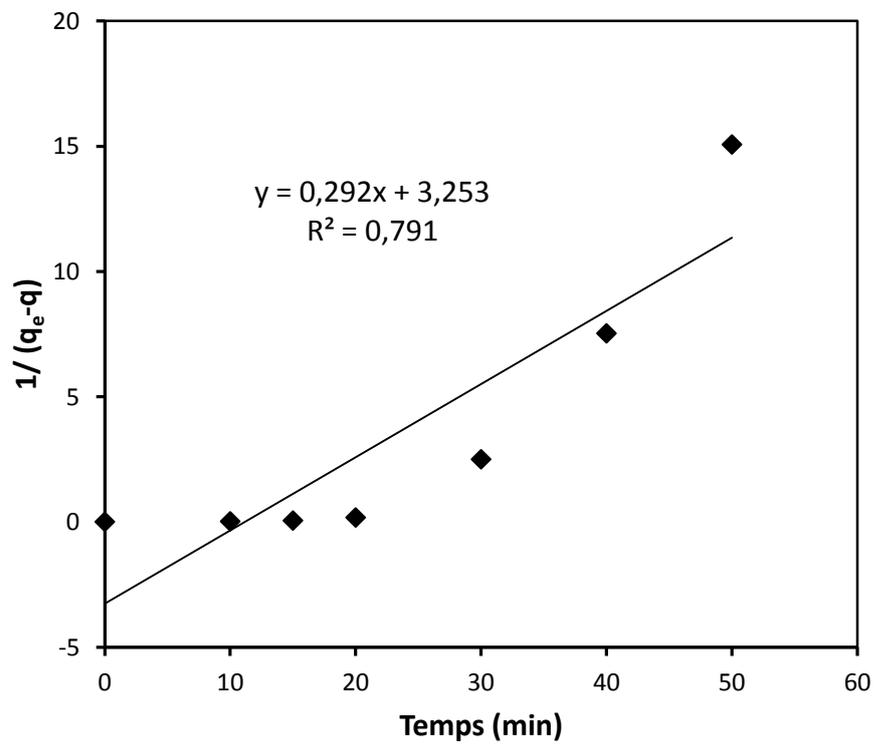


Figure V-10 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre ($C_i = 25\text{mg/l}$)

V.A.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la représentation graphique de $Q_e=f(C_e)$ ou Q_e et ce sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant.

L'isotherme d'adsorption a été réalisée pour différentes concentrations initiales de colorant Bleu Direct 71 (SB) pour un rapport R d'adsorbant (TCP) égale à 418,8mg/l. Le temps de contact est de 3 heures à 25°C et à pH initial de colorant.

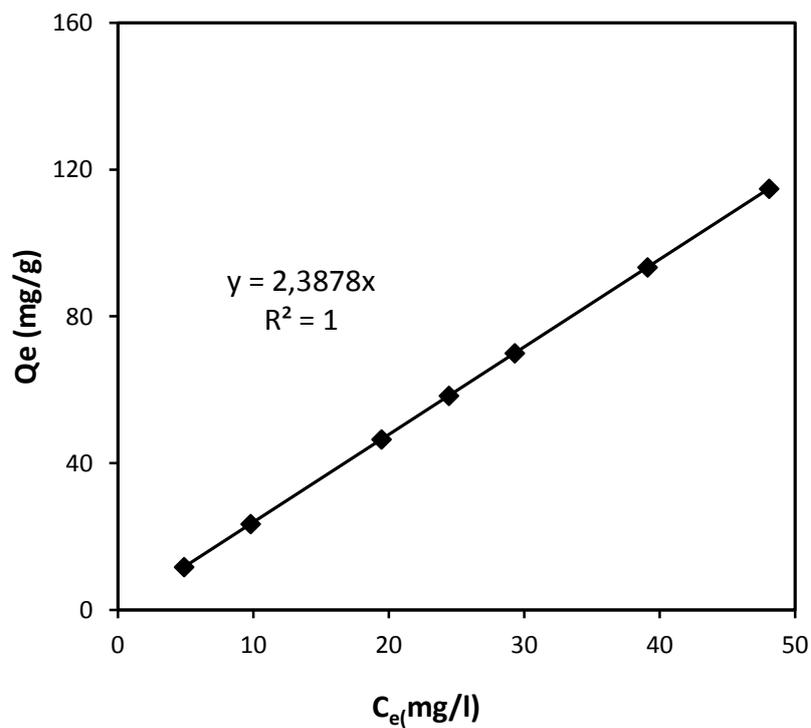


Figure V-11 : Isotherme d'adsorption du Bleu Direct 71 (SB) sur le phosphate tricalcique

Les résultats montrent que l'isotherme est de classe C, qui correspond à la classification de Gilles et al [99]. Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le TCP 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 TCP en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

Les isothermes C sont le reflet d'une répartition constante des molécules organiques entre le TCP et la phase liquide.

Le type d'isotherme de Nernst décrit correctement le processus d'adsorption, il y'a une relation linéaire entre la quantité de colorant adsorbée et celle qui reste en solution.

On parlera de coefficient de partition K.

Le type d'isotherme FREUNDLICH décrit aussi correctement le processus d'adsorption, la capacité d'adsorption est $K_f = 2,387 \text{ mg/g}$, l'intensité d'adsorption est $n_f = 1$; ce qui implique une affinité adsorbant-adsorbat constante.

Elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption des colorants sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes [138].

Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que :

- Nous avons procédé à la co-précipitation de colorant, Na_2HPO_4 et CaCl_2 à température ambiante (milieu neutre).
- Les résultats expérimentaux montrent que les taux de décoloration augmentent avec l'augmentation du temps de contact. Le colorant Bleu Direct 71 (SB) (25mg/l ; 41,88mg/100ml de TCP) s'adsorbe relativement bien sur le support avec un temps de contact de 1h qui correspond à 97,8 % d'adsorption. Ce qui lui donne une affinité relativement forte par rapport au coprecipité colorant-TCP formé.
- L'effet de la concentration initiale a eu une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention du Bleu Direct 71 (SB).

- Le traitement des solutions saturées en colorant à un pH neutre, à donné un taux de décoloration important (99 %) en une nuit pour des concentrations ≤ 300 mg/l.
- L'isotherme d'adsorption présente une variation linéaire de la quantité de SB adsorbée (et /ou copécipité) en fonction de la concentration de la concentration en SB a l'équilibre.
- Le modèle cinétique de Nernst et de FREUNDLICH a décrit correctement le processus d'adsorption

V-B. Application de la co-précipitation du colorant textile SB par l'hydroxyapatite (Hap) en solution aqueuse

L'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ est étudié dans l'enlèvement des colorants textiles, par adsorption [1]. Comme cette méthode récente de décoloration utilise l'influence de la température, elle est mise en valeur pour la décontamination des eaux contenant des colorants textiles dans les conditions normale de température. Cette méthode est la co-précipitation et son avantage d'augmenter la vitesse d'élimination du colorant de la solution aqueuse à température ambiante [139].

Après avoir optimisé les conditions opératoires pour la co-précipitation de SB par le TCP, nous avons utilisé les mêmes conditions pour la co-précipitation de SB avec l'Hap.

La solution de Hap a été préparée par dissolution de 10g d'apatite dans 100ml d'eau distillée + HCl concentré à pH=2 à température ambiante. L'ajustement du pH=7 se fait par ajout de NaOH.

V-B.1. Effet de la concentration initiale en colorant

Nous avons testé l'effet de la concentration en polluant sur la décoloration des colorants à une quantité d'Hap de 40 mg et à un pH proche de la neutralité.

Les résultats de la figure V-12, montrent que la concentration en colorant a un effet certain sur le taux de décoloration ; en fait plus la concentration en polluant est forte plus la décoloration est lente, ce qui est prévisible.

Après 15 minutes de traitement, nous arrivons à décolorer à un taux de 94,64% ; 88,09% et à 83,55% respectivement pour les concentrations 50 ; 100 et 500 mg/l.

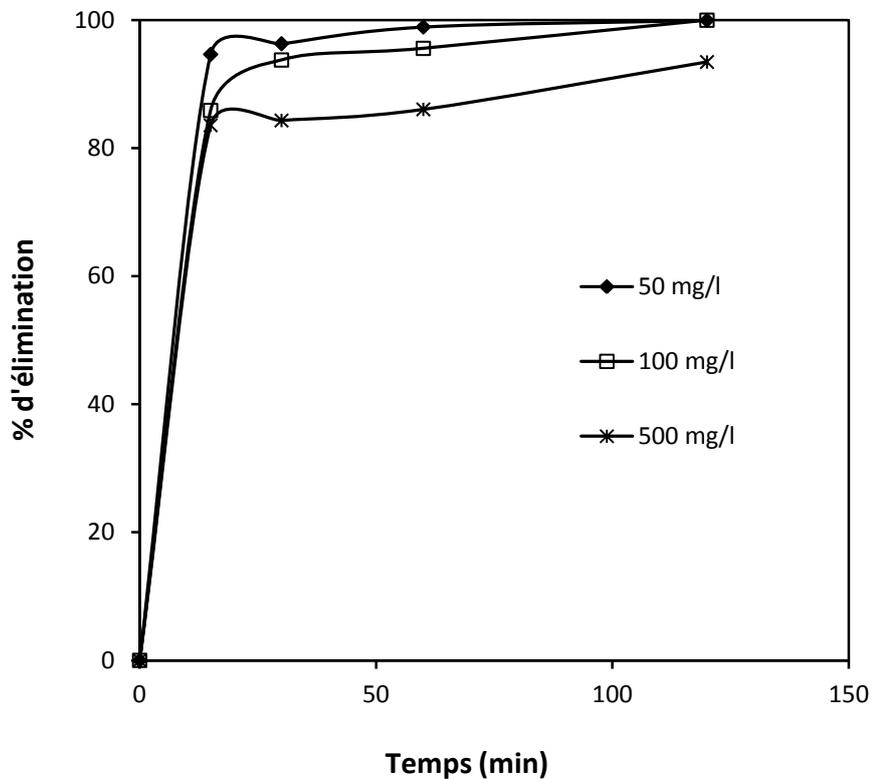


Figure V-12 : Evolution de pourcentage d'élimination de solophényl bleu SB à différentes concentrations de la solution aqueuse en fonction du temps

Conclusion

En utilisant 40mg d'Haps dans 100ml pour les concentrations en colorant de 50 ; 100 et 500mg/l, on peut éliminer 94,64% ; 88,09% et 83,75% en 15min. Par contre, en 1h on peut éliminer 98,90% ; 95,56 et 85,87%. Le taux d'élimination est donc d'autant plus important que le temps de contact soit long.

V.C. Etude comparative des deux systèmes colorant /matériaux phosphatés par co-précipitation

L'objectif de l'étude est d'évaluer l'efficacité des deux adsorbants minéraux (TCP et l'Hap) pour éliminer les deux colorants en solution aqueuse par la méthode de co-précipitation.

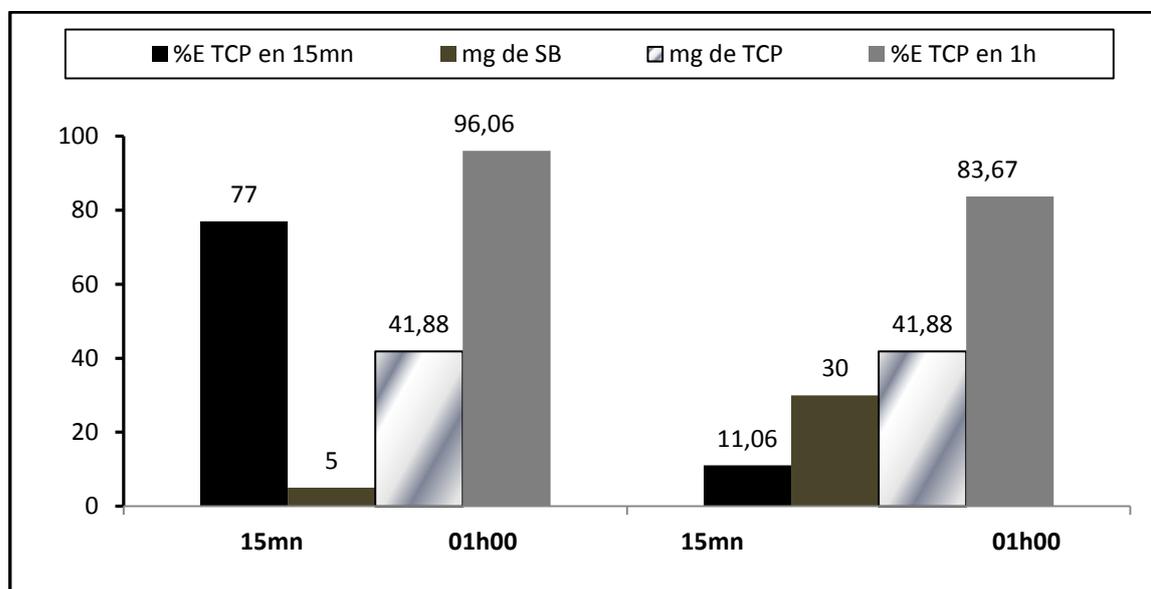
L'étude porte alors sur l'élimination de deux colorants textiles de classes différentes, un réactif et l'autre direct, en fonction de différents facteurs qui influencent sur la co-précipitation.

V.C.1. Etude comparative des deux matériaux phosphatés

L'objectif de cette étude, consiste à déterminer l'effet de la concentration en colorant, en fonction de temps.

On a utilisé une quantité constante d'adsorbant TCP ou Hap de (40 – 42) mg dans 100 ml (figure V-13). Pour une concentration diluée de 50 mg / l, l'élimination est de 96 % après 1h avec le TCP (figure V-13-a) et après 15 min avec Hap (figure V-13-b).

(a)



(b)

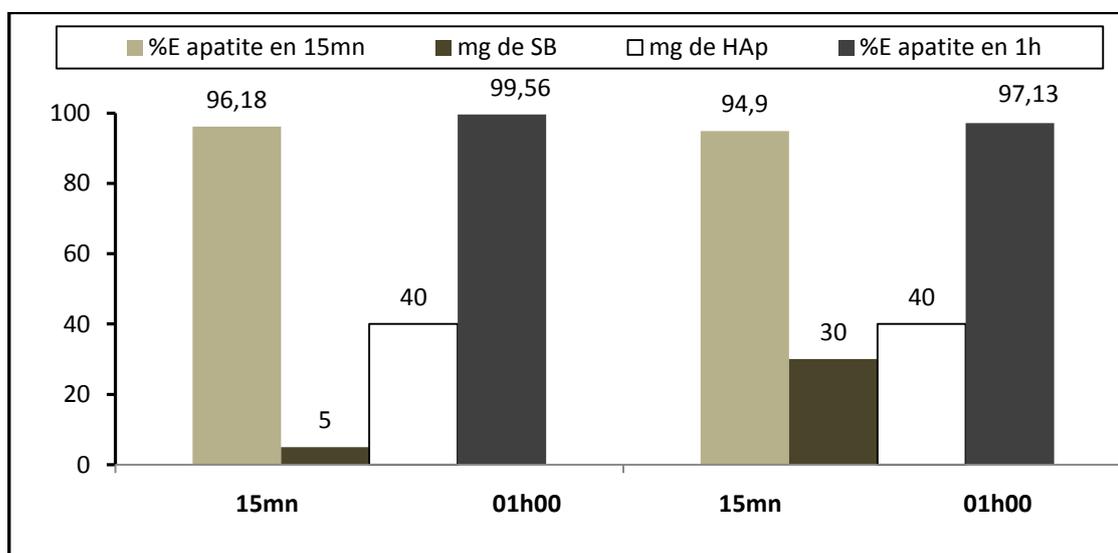


Figure V-13 : Variation de % d'élimination en fonction du temps (a : TCP ; b : Hap_s)

Pour des concentrations élevées de 300 mg/l, l'élimination est de 84% après 1h par le TCP, est de 95% après 15 min par Hap. On déduit que la décoloration des colorants textiles est totale et rapide en utilisant l'hydroxyapatite comme adsorbant par rapport au TCP (élimination lente pour de faibles concentrations et partielle pour de fortes concentrations).

Ces résultats ont été confirmés par analyse IR, on observe des bandes identiques vers 1508- 1650 cm^{-1} , après 1h et 15 min en utilisant le TCP et l'Hap respectivement.

Ces bandes pourraient être attribuées d'après le spectre IR du colorant (SB) à la vibration des groupes amines de la molécule de colorant SB.

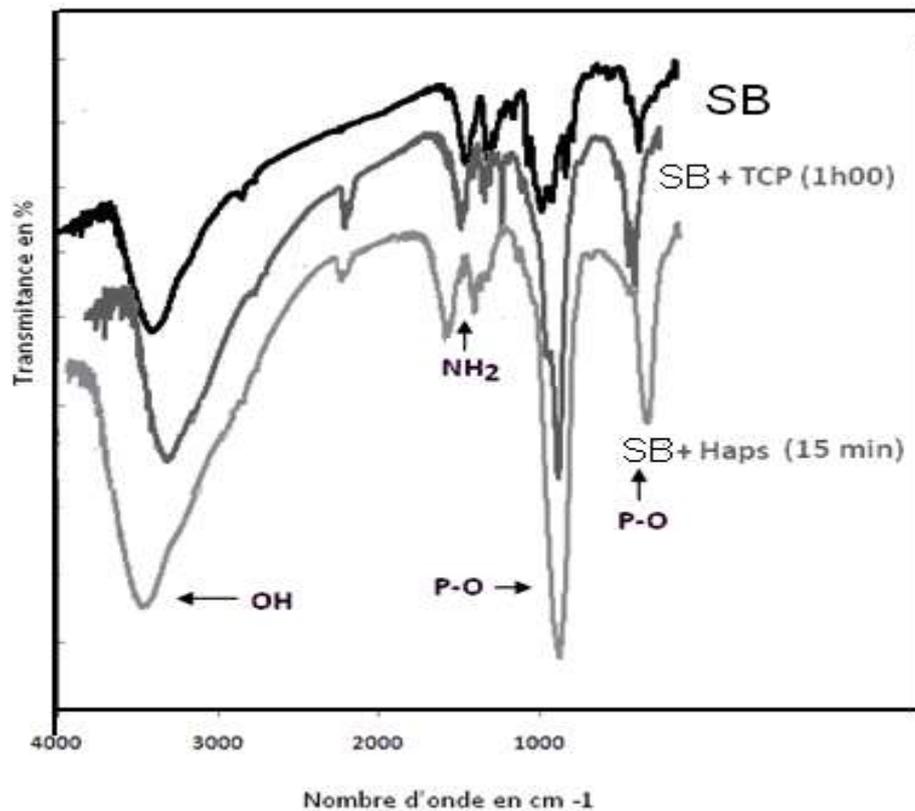


Figure V-14 : Spectres infrarouge de colorant Bleu Direct 71 pur, du phosphate tricalcique et d'hydroxyapatite après traitement

V.C.1-a. Influence de la masse d'adsorbant

La figure V-15 montre que la nature de matériau adsorbant influence sur le taux d'élimination du colorant SB à 25mg/l et en pH neutre.

Nous avons remarqué qu'au bout de même temps, le taux de décoloration du colorant avec Hap est plus important que celui avec le même colorant avec le TCP. Au bout de 15 minutes nous avons atteint un taux de décoloration de 91,91% et 72,67% avec Hap et TCP respectivement.

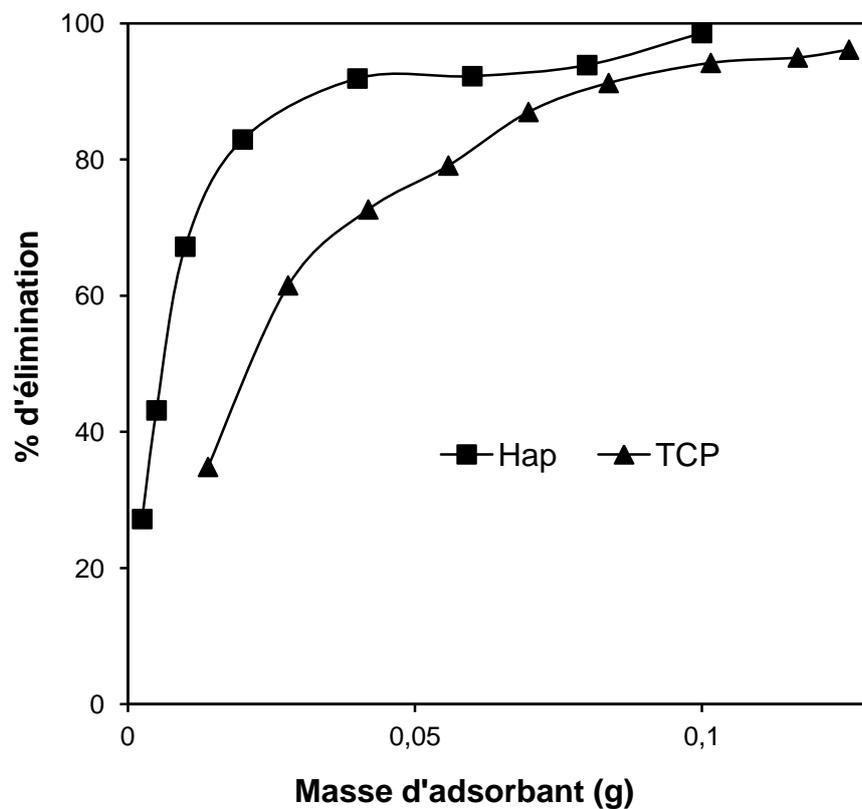


Figure V-15 : Evolution de pourcentages d'élimination de colorant Bleu Direct 71 (SB) à différentes doses d'adsorbant (TCP et Hap_s)

(C = 25mg/l ; pH = 7-8 ; T = 25°C ; t_{décantation} = 15min, V=100ml).

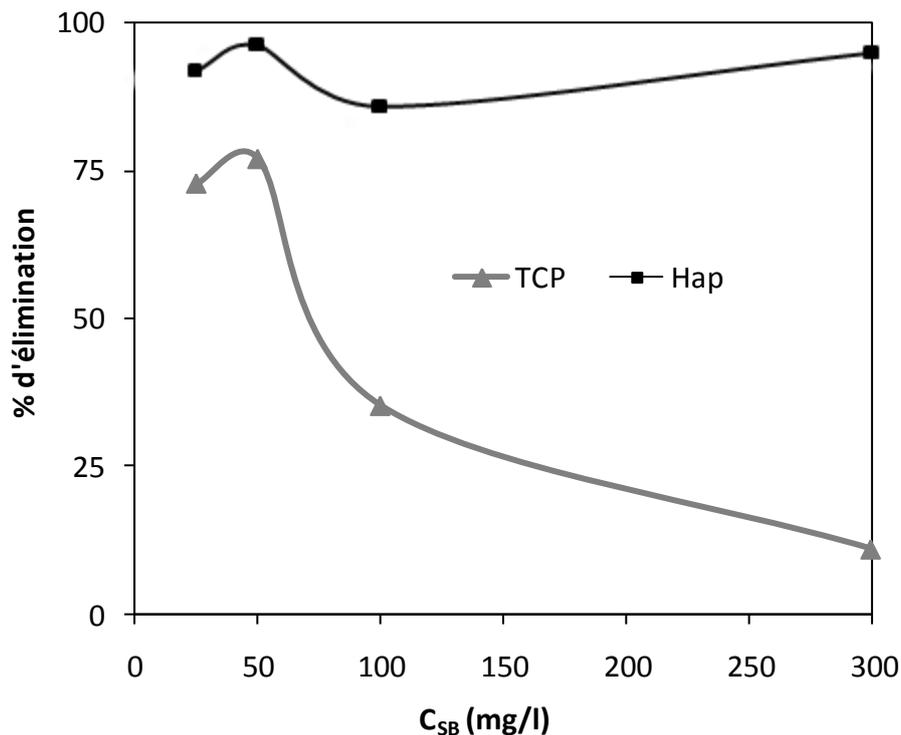


Figure V-16 : Variation de % d'élimination en fonction de la concentration en colorant à 25 °C ($m_{TCP} = 41,88$ mg ; $m_{Hap} = 40$ mg ; $pH = 7-8$; $T = 25^{\circ}C$; $t = 15min$, $V=100ml$)

V.C.1-b. Influence de la concentration d'adsorbat

On fait varier la concentration de colorant (SB), on constate un maximum à 50 mg/l de colorant. A cette concentration les taux d'abattelements de la couleur sont 96 % et 77 % pour l'Hap et le TCP respectivement.

On conclut à une meilleure élimination pour le l'Hap par rapport au TCP.

V.C.2. Etude comparative d'élimination de deux colorants (Direct et réactif) par l'hydroxyapatite

Nous nous sommes intéressés dans la présente étude à l'élimination de deux colorants textiles direct (SB) et réactif (BT) de la solution aqueuse par co-précipitation avec l'hydroxyapatite. Ce procédé consiste à former in situ des particules solides par précipitation dans le but de capter sélectivement un ou plusieurs colorants.

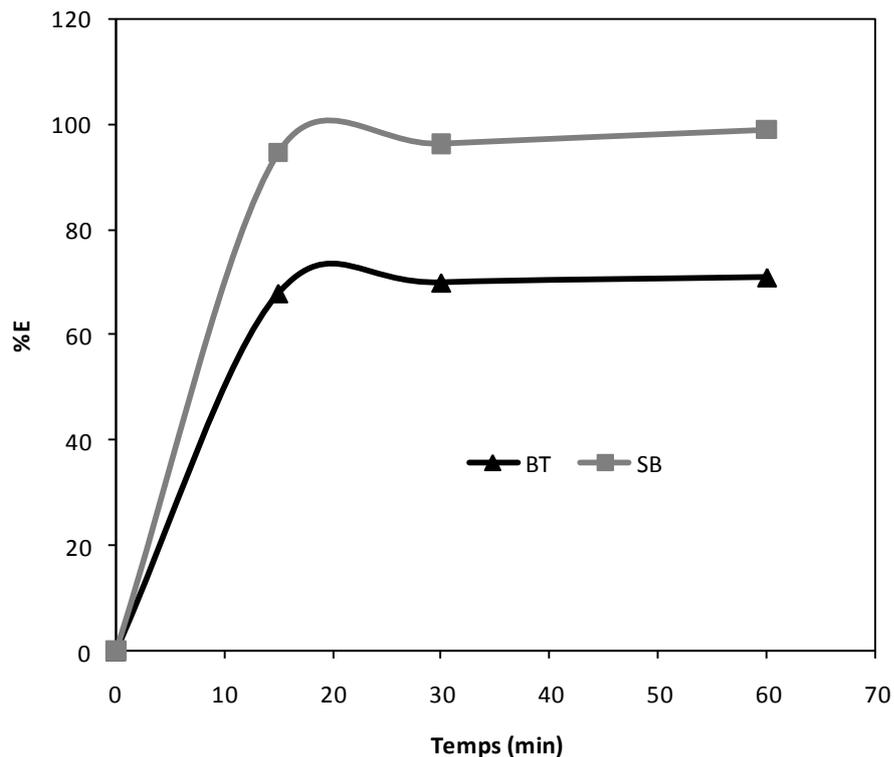


Figure V-17 : Variation de % d'élimination de colorants direct(SB) et réactif(BT) en fonction du temps de décantation [C_i (colorant) = 5mg/100ml]

Dans la figure V-17 nous avons représenté le taux de décoloration de deux colorants (solophényl bleu, et le bleu turquoise) à une même concentration de 50mg /l au pH ajusté à 7 dans 100ml en fonction de temps.

Nous avons remarqué qu'au bout des 15 premières minutes, le taux de décoloration du colorant bleu direct SB est plus important que celui de bleu réactif BT.

Au bout de 30minutes, nous avons atteint un taux de décoloration de 96,29% et 70,016% pour le bleu direct et bleu turquoise, respectivement.

Dans la figure V-18, nous avons représenté le taux de décoloration des deux colorants textiles, le Bleu Direct 71 (SB) et le Bleu Réactif 72 (BT), à différentes concentration, pH ajusté entre 7 et 8 dans 100 ml en fonction de temps.

Nous avons testé l'effet de la concentration en polluant sur la décoloration de colorants à une quantité d'Hap de 40 mg et à un pH proche de la neutralité.

On constate que la concentration en colorant avait un effet certain sur le taux de décoloration, plus la concentration en polluant est forte, moins la décoloration est importante.

Nous constatons qu'après 15 min de traitement nous arrivons déjà à décolorer le colorant SB à 94,64 % et 94,9 % pour les concentrations de 50mg/l et 100 mg/l respectivement.

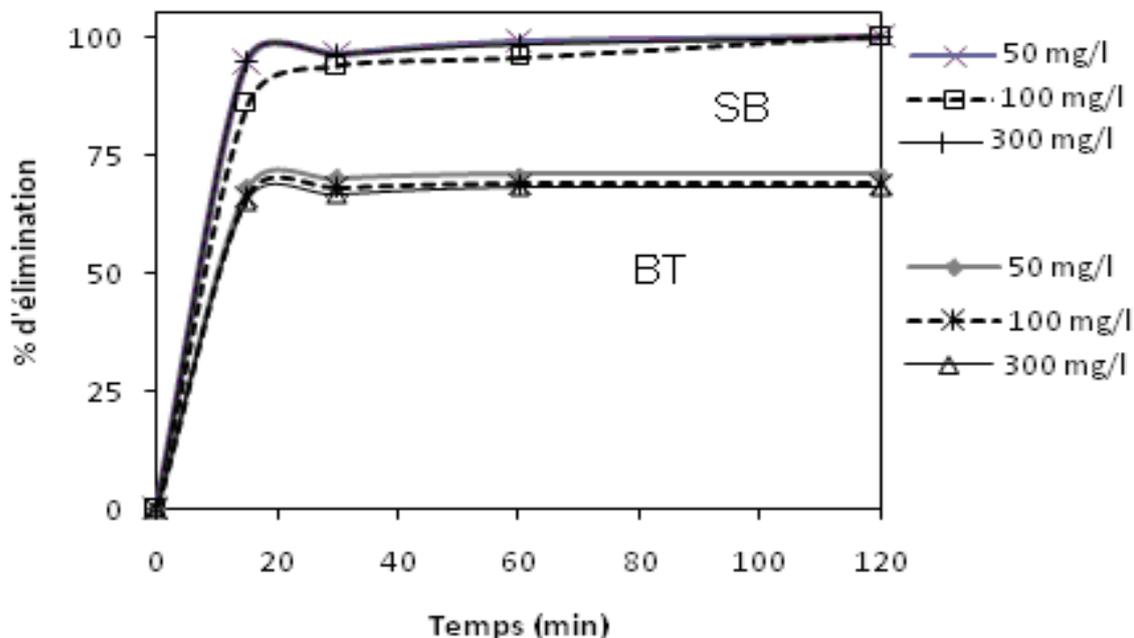


Figure V-18 : Evolution de pourcentage d'élimination à différentes concentrations en colorant en fonction du temps de colorants Bleu réactif 72 (BT) et Bleu direct 71 (SB)

Pour les concentrations de 300 mg/l et 500mg/l, les taux d'abattement de la couleur sont : de 85,86% et 83,5% respectivement en 15min ; de 93,75 % et 84,3% respectivement en 30 min. On déduit une décoloration totale de la solution de colorant Bleu Direct (SB).

Pour le colorant BT, on obtient un taux d'abattement de 68 % pour la concentration de 50 mg/l en 15min et pour la concentration de 300mg/l en 60mn. On déduit, une décoloration partielle de la solution de colorant réactif BT.

V.C.2-a. Etude de la variation de la concentration initiale

A une quantité d'Hap de 40mg dans 100ml, pH entre 7-8, nous avons représenté dans la figure V-19 la variation de la concentration initiale pour les deux colorants après une 1h00. On observe un maximum d'élimination à 25mg/l pour les deux colorants.

A cette concentration, le colorant SB est totalement éliminé (%E = 99,12%), par contre le colorant BT est partiellement éliminé (74,1%).

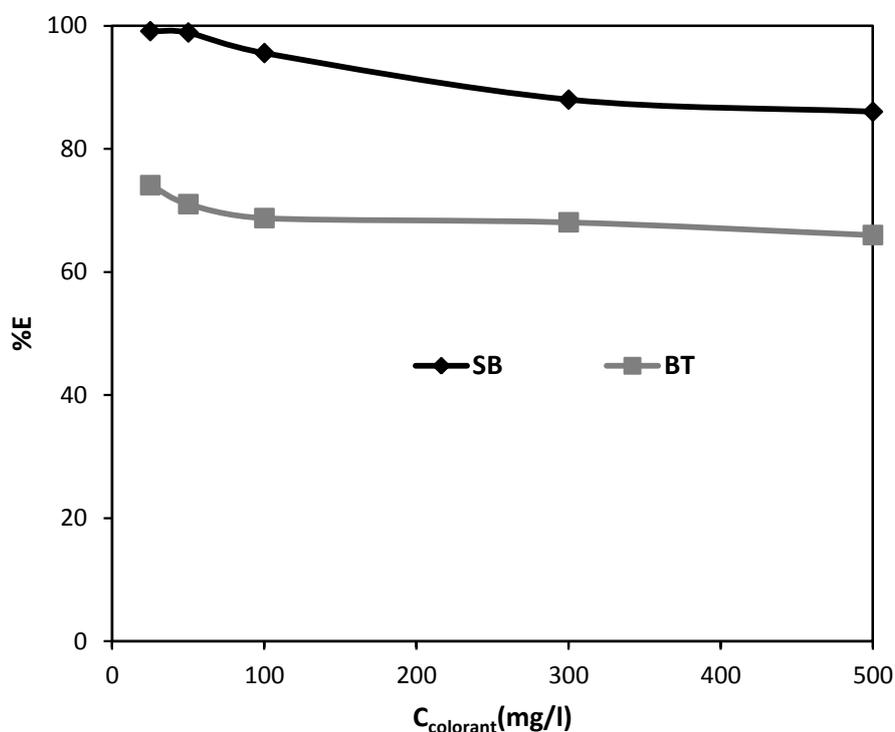


Figure V-19 : Variation de % d'élimination en fonction de la concentration de colorant (Hap = 40mg; V = 100ml; pH = 7-8)

V.C.2-b. Etude de variation de la quantité d'adsorbant (Hap)

Nous constatons (figure V-20) que les pourcentages d'élimination des deux colorants dans les solutions aqueuse augmentent à mesure que la masse d'Hap augmente, jusqu'à la décoloration totale des deux solutions.

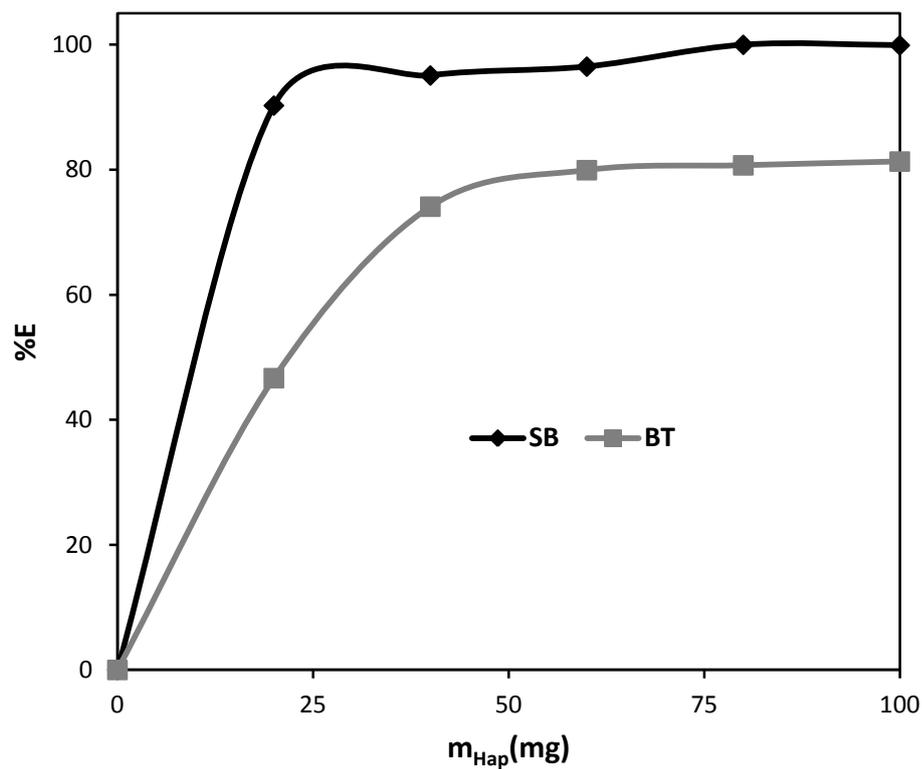


Figure V-20 : Variation de % d'élimination à différents dose d'Hap_s (concentrations de 25mg/l, dans 100ml, le pH est ajusté à 7-8 et le temps de décantation est 1h00)

V.C.2-c. Influence du pH

Dans la figure V-21, nous présentons la variation de taux d'abattement de la couleur des deux colorants SB et BT à une concentration de 100 mg/l dans 100 ml, en fonction de pH, après 01h de décantation.

Les résultats obtenus montrent que le colorant azoïque SB s'élimine mieux à un milieu neutre et basique, on trouve 98,6 % à un pH 7 et 99,8 % à pH 12. Par contre, le colorant réactif (BT) s'élimine mieux à un milieu neutre que basique, on trouve 84,85% à pH 6 et 66,4 % à pH 8. Ceci est dû à une force de répulsion entre le colorant qui devient anionique en milieu basique et les ions OH⁻ d'hydroxyapatite.

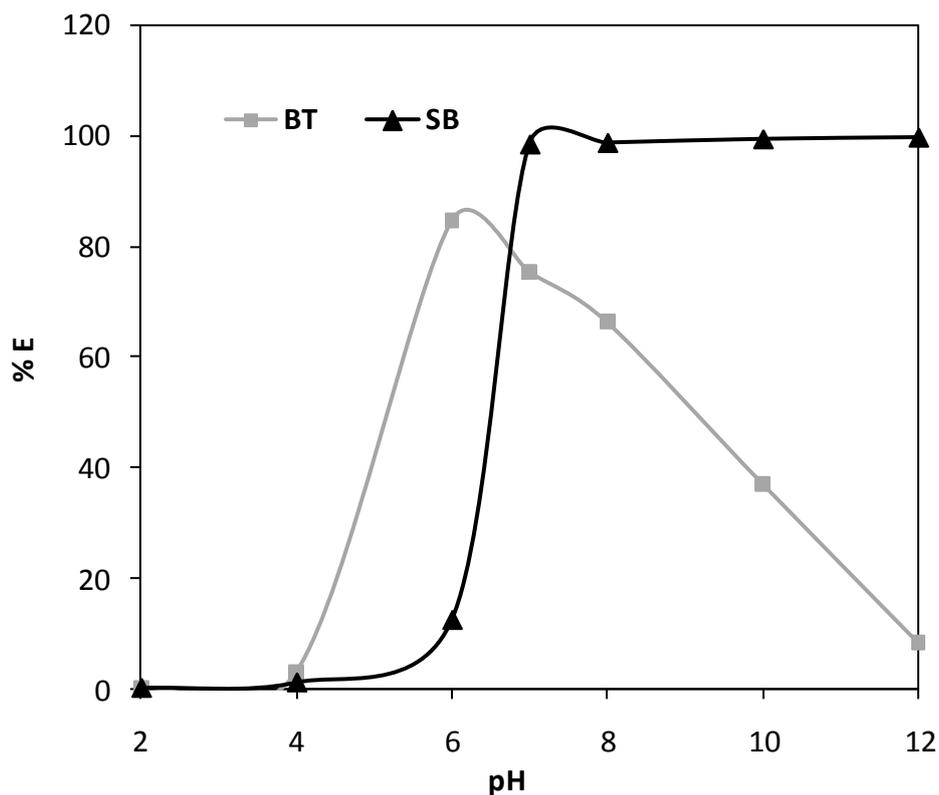


Figure V-21 : Variation du taux d'élimination des colorants SB et BT en fonction du pH pour une concentration de 100mg/l ($m_{Hap} = 40mg$, $V = 100ml$, $t = 1h00$)

Conclusion

Nous constatons que les pourcentages d'élimination des deux colorants dans des solutions aqueuses augmentent à mesure que la masse d'Hap augmente, jusqu'à la décoloration totale des deux solutions.

La composition chimique des molécules a un effet important sur la décoloration des solutions colorées. La molécule azoïque de Bleu Direct 71 (SB) dans le cas présent se dégrade plus facilement que le colorant phtalocyanique Bleu réactif 72 (BT) en utilisant comme adsorbant l'hydroxyapatite.

V-D. Traitement des rejets réels de l'industrie textile

V-D-1. But

Les rejets textile font partis des eaux usées les mal traités et sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations du pH. En effet, le traitement de ces rejets est nécessaire avant qu'ils soient déversés dans le milieu naturel.

Nous allons présenter les résultats d'analyse de décontamination de trois rejets industriels (R₁, R₂, R₃) issus des bains de traitement de l'Entreprise Nationale des Industries textiles située à Draa Ben Khedda dans la wilaya de Tizi-Ouzou.

Cette analyse nous permettra de décontaminer les eaux rejetés avec des matériaux phosphatés ; Hap et le TCP afin d'en diminuer leurs effets toxiques sur la faune et la flore une fois rejetés dans les oueds.

Afin d'avoir une idée sur l'influence du traitement par des matériaux phosphatés sur la décoloration des solutions synthétiques, on les applique au traitement de trois rejets réel (tableau V-2).

On mesure l'absorbance de la solution après décantation en suivant Les conditions optimales rassemblées dans le tableau V-3

Les % de décoloration ont été calculés en comparant les valeurs d'absorption maximum des effluents avant et après traitement comme suit :

$$\% E = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \times 100$$

Avec :

Abs_i, Abs_f absorbance maximale du rejet avant et après traitement, respectivement.

V-D-2. Présentation des trois rejets textile utilisés

Les caractéristiques des trois rejets sont présentées dans le tableau V-2 suivant :

Tableau V-2 : Composition de différents rejets de textile utilisés

Les colorants réactifs (R ₁)	Les colorants dispersés (R ₂)	Les colorants au soufre (R ₃)
Bleu cibacrone BC Bleu turquoise BT	Bleu marineforone RD-RLS Noir chaux RXN	Bleu marine cassaffonBRH ; Noir Bizoxyl BRA ;
pHi= 8,90	pHi=9,02	pHi=10,31

V-D-3. Essai de décontamination de trois rejets présents simultanément

Tableau V-3 : Les conditions optimales pour traitement des rejets textile réels sous agitation avec une vitesse de 250trs/min pendant 10min, v=100ml

TCP	Hap
41,88mg	40mg
pH neutre	Ajustement de pH (7-8)

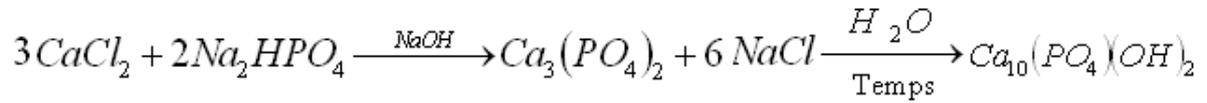
Tableau V-4: Pourcentages de décoloration et les pH des trois rejets réels après traitement (Le temps de décantation est de 2h et 24h avec TCP ; 15mn avec Hap).

	TCP (2h)	TCP (24h)	Hap (15min)
	Rejet 1		
% de décoloration	13,5	32	37,77
pH _f	07,5	07,68	07,82
	Rejet 2		
% de décoloration	81,23	98,58	99,25
pH _f	07,31	07,45	07,90
	Rejet 3		
% de décoloration	52,97	92,65	93,88
pH _f	07,68	07,5	07,85

Le tableau V-4 donne les pourcentages de décoloration et les pH des trois rejets réels après traitement.

A travers les figures suivantes (V-22, V-23, V-24), on constate que le traitement des rejets textiles quelle que soit leurs composition en colorant (au soufre, réactifs et dispersé) avec co-précipitation par les matériaux phosphatés ont montré leurs efficacité pour une décoloration totale.

Pour les rejets réels on a constaté qu'avec apatite on obtient une décoloration rapide et avec TCP une décoloration lente, car Le TCP plus soluble et se transforme lentement en Hap avec le temps selon la réaction suivante :



REJET 1

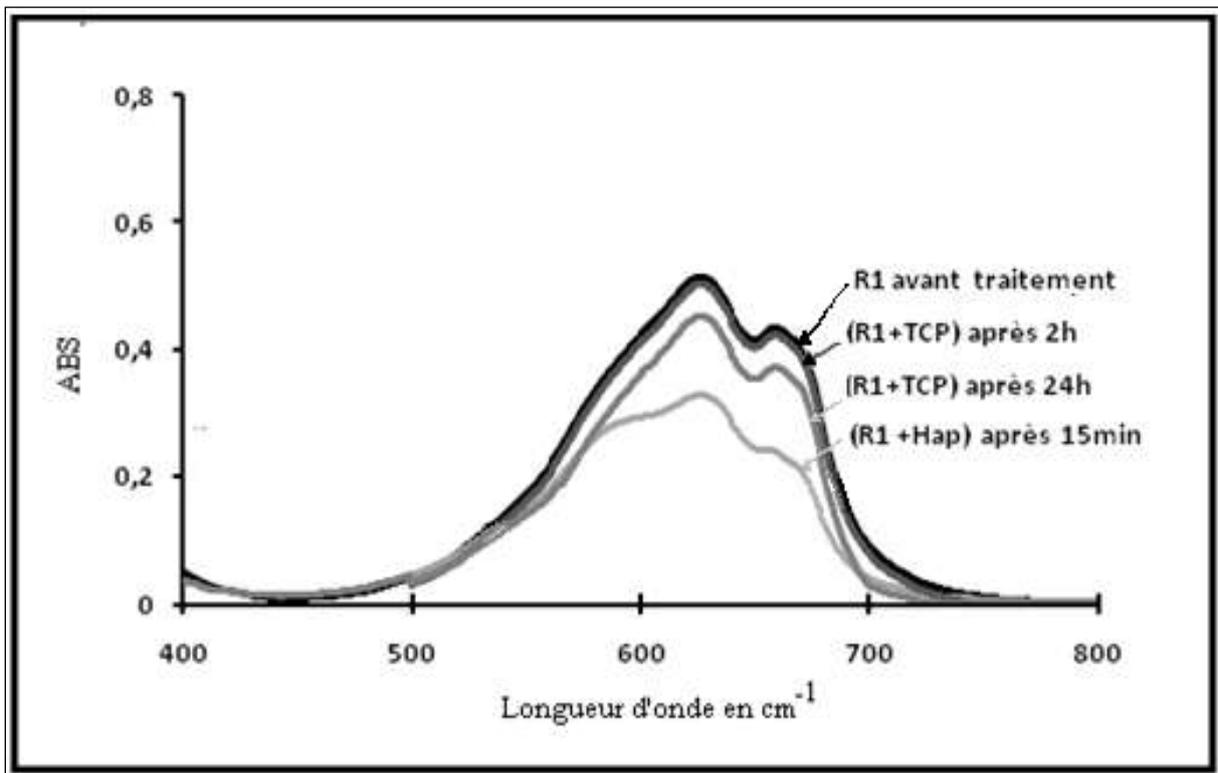


Figure V-22: Spectre d'absorption de rejet réel en colorants réactifs avant et après traitement (TCP après 2h et 24h, Hap_s après 15mn) pour le rejet 1.

REJET 2

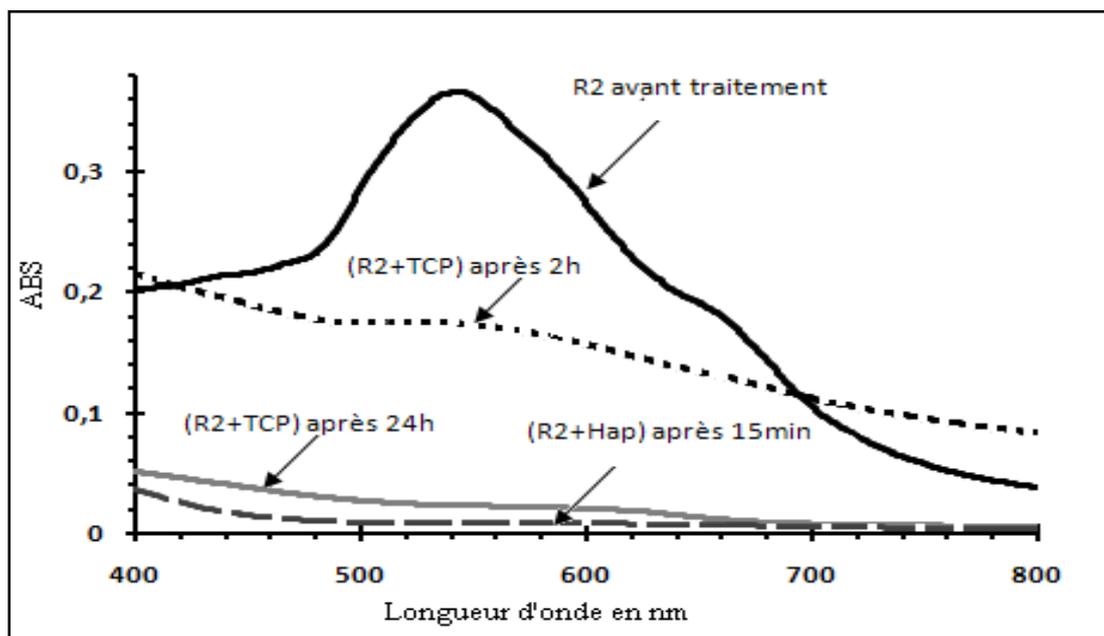


Figure V- 23: Spectre d'absorption de rejet réel en colorants dispersés avant et après traitement (TCP après 2h00 et 24h ; Hap_s après 15mn)

REJET 3

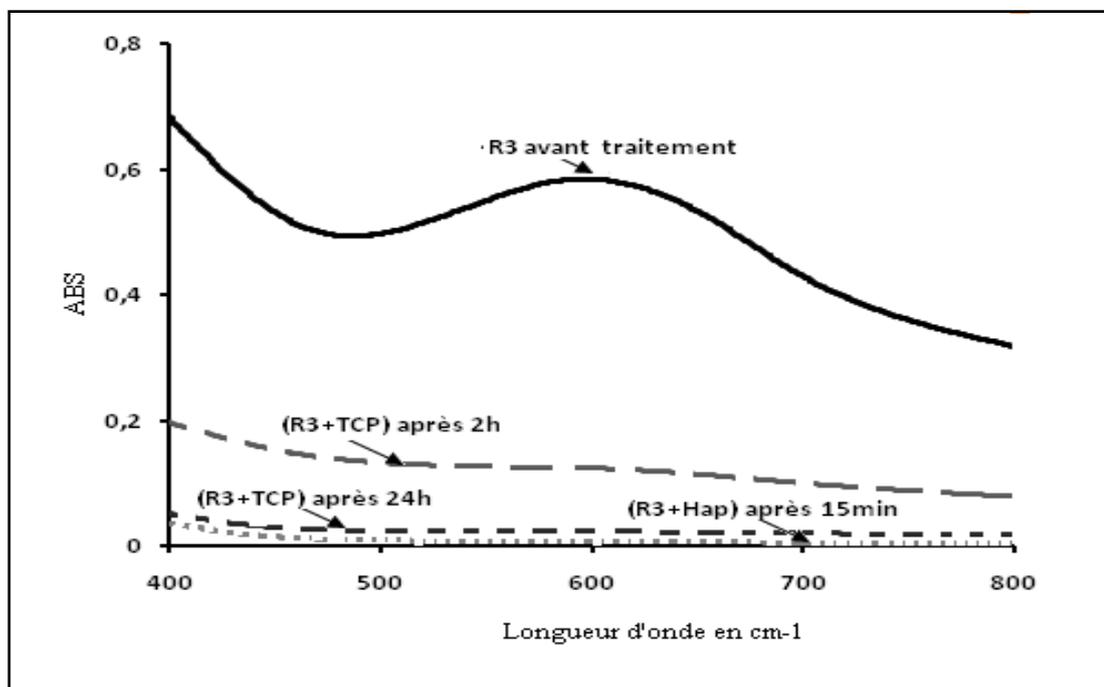


Figure V-24: Spectre d'absorption de rejet réel en colorants au soufre avant et après traitement. (TCP après 2h00 ; Hap après 15mn)

Conclusion

L'industrie textile produit différents types de rejets. Le traitement de ces rejets textiles par co-précipitation avec des matériaux phosphatés pour la dégradation de la coloration a montré son efficacité.

Pour les rejets réels, on a constaté qu'avec l'apatite Hap, on obtient une décoloration rapide et avec le TCP une décoloration lente.

V-E. Fixation des colorants par l'hydroxyde de Cadmium (Traitement de déchets par d'autres déchets)

V-E-1. Problématique et solutions envisagées

Nous avons vu que les déchets industriels non-biodégradables à court terme pose un problème pour la biosphère ; cependant, nous avons montré que l'élimination des colorants textiles industriels peut être envisagée sérieusement en utilisant des matériaux adsorbants disponibles comme les hydroxyapatites et le tricalcium phosphate, préparés in situ, par un procédé de coprécipitation et d'adsorption.

Toutefois, il n'y a pas que la pollution organique et le problème des sols contaminés par les polluants inorganiques est aujourd'hui très préoccupant pour tous les pays. Les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, et le mercure ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration et ils ont des effets cumulatifs. Ces métaux toxiques, dits « lourds », comme le plomb, le mercure et le cadmium n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. De plus ils sont continuellement rajoutés dans les sols par diverses activités : en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique [140].

La gestion des boues générés par les procédés de retraitement et de recyclage des piles usagées est encore rendue difficile du fait de leur accumulation sur les sites de stockage et du risque d'épandage en l'état de ces boues très toxiques sur des terres agricoles. Comme

l'épuration naturelle par les sols est très lente et que les boues sont souvent insolubles ou très peu solubles, il n'existe pratiquement pas de procédés industriels efficaces et rentables pour leur solubilisation et seules l'incinération (peu écologique) et parfois la récupération de ces boues résiduelles sont actuellement envisagées.

Quand elles sont récupérées, ces boues sont des déchets qu'on peut valoriser pour traiter d'autres déchets ; c'est ce qu'on appelle le « traitement des déchets par d'autres déchets » ou, plus largement, la « dépollution économe », qui peut également mettre en œuvre des adsorbants naturels [141].

Par ailleurs, l'utilisation des colorants pour la caractérisation et la mesure des surfaces spécifiques des boues activées ainsi que de leur potentiel de charge de surface et de leur hydrophobicité, a déjà été rapportée dans la littérature [142].

Puisque nous ne disposons pas de boues industrielles, il nous a paru intéressant, afin de simuler cet effet, d'utiliser des solutions synthétiques de nitrate de cadmium pour générer des hydroxydes de cadmium à pH basique sur lesquelles nous avons adsorbé des colorants textiles industriels : le Bleu Solophényl et le Bleu Turquoise. On mesure ainsi indirectement le taux d'élimination (en %) de ces colorants en rapportant par rapport aux absorbances relatives des filtrats surnageant le précipité d'hydroxyde qui fixe le colorant par adsorption.

Pour mieux mettre en évidence l'efficacité de la fixation de l'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2$ (préparé in situ) vis-à-vis des deux colorants, nous avons reporté dans le tableau V-5 les résultats obtenus (taux d'élimination en %) en fonction du volume ajouté de $Cd(NO_3)_2$.

Tableau V-5 : Variation du taux (%) de colorant fixé en fonction du volume ajouté de nitrate de cadmium.

V $Cd(NO_3)_2$, mL	% Bleu Solophenyl fixé	% Bleu Turquoise fixé
0,1	99,34	95,67
0,3	99,71	95,83
0,5	99,94	99,04
0,8	99,96	99,16

En reportant ces résultats sur la figureV-25, on montre que la fixation est très élevée pour les deux colorants.

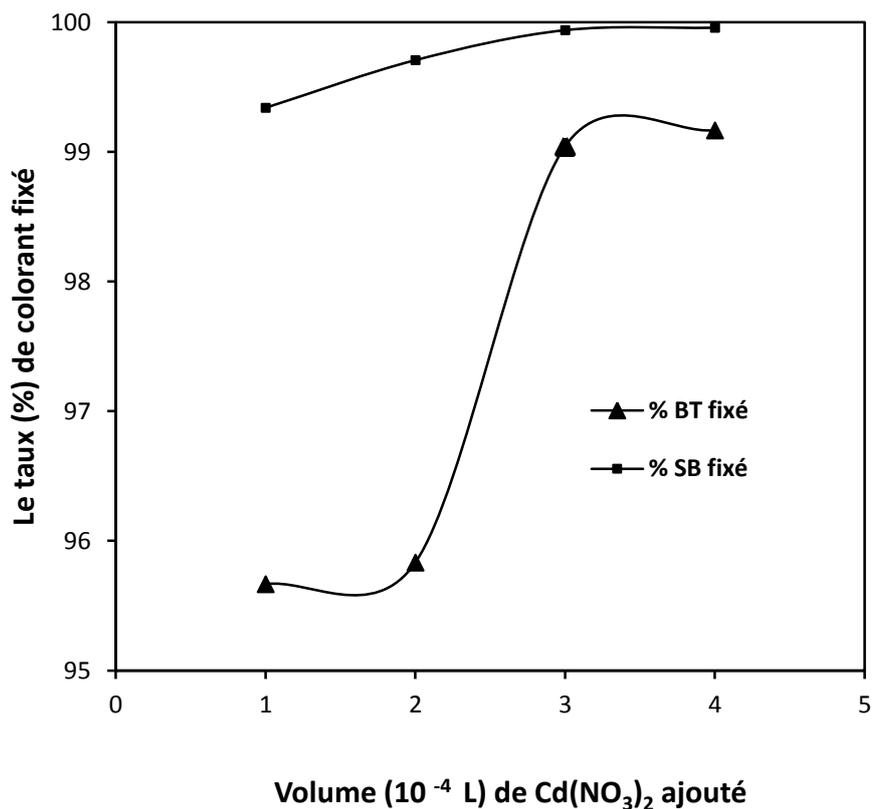
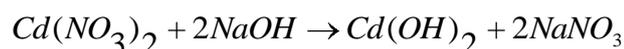


Figure V-25 : Variation du taux (%) de colorant fixé en fonction du volume ajouté de nitrate de cadmium.

V-E-2. Isotherme de fixation

Les résultats présentés dans le tableau V-5, nous permettent également de tracer les isothermes de fixation de ces colorants sur Cd(OH)₂, en portant Q_{ads} en fonction de la concentration de colorant à l'équilibre (C_e).

On suppose que Cd(NO₃)₂ est le réactif limitant ; ce qui veut dire que toute la masse de Cd(NO₃)₂ se transforme complètement en Cd(OH)₂ en ajoutant de la soude NaOH jusqu'à pH=11, selon la réaction :



D'après cette réaction, nous pouvons calculer les quantités formées de Cd(OH)₂ après chaque ajout de Cd(NO₃)₂.

Les courbes (figure V-26) indiquent qu'à mesure que la concentration C_e à l'équilibre en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente. Ces isothermes sont du type S selon la classification de Giles et al [99] ; elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne

s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement.

Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites.

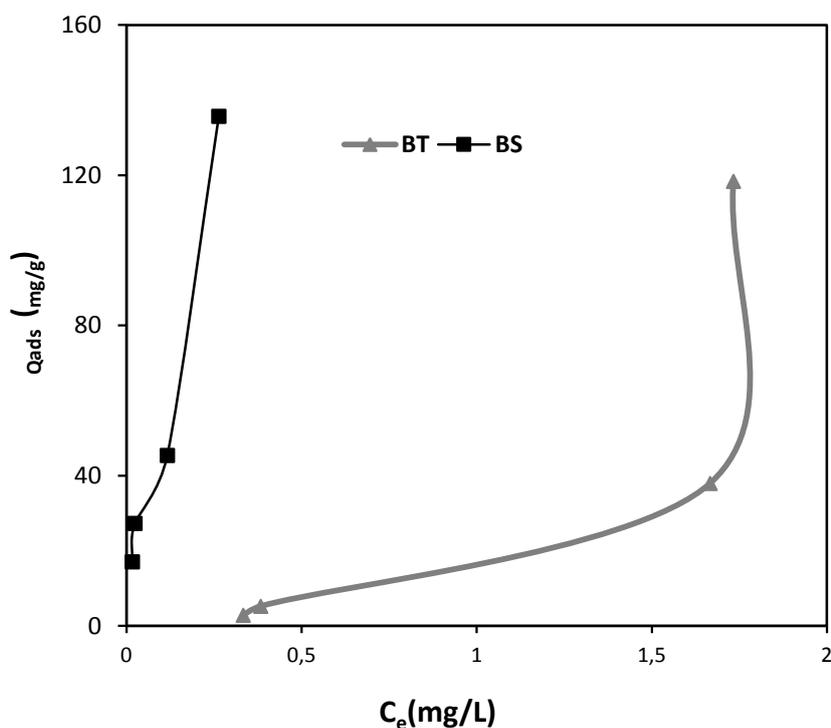


Figure V-26 : Isotherme d'adsorption de deux colorants (SB et BT) sur l'hydroxyde de cadmium pur

Les résultats montrent qu'il y a une adsorption préférentielle du colorant SB et que le colorant BT se fixe moins. La comparaison des quantités d'adsorption est dans l'ordre suivant : $SB > BT$.

Cependant, l'influence du pH devrait être déterminante et cette affinité pourrait être différente puisque le pH pourrait modifier la structure moléculaire des colorants et donc l'absorbance des solutions.

En général, l'adsorption des composés organiques sur un cristal en formation en solution aqueuse est souvent régie par des isothermes de type *FREUNDLICH* et *LANGMUIR* dont les expressions sont déjà données dans le chapitre III.

La description des isotherme d'adsorption a été réalisée en appliquant les transformées linéaires des deux modèles cités encore dans le chapitre III.

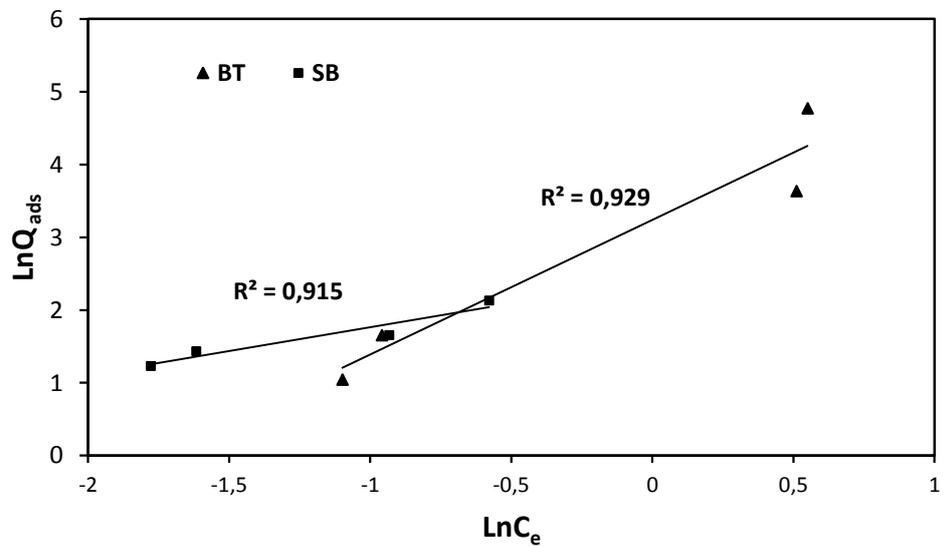


Figure V-27 : Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour chaque colorant

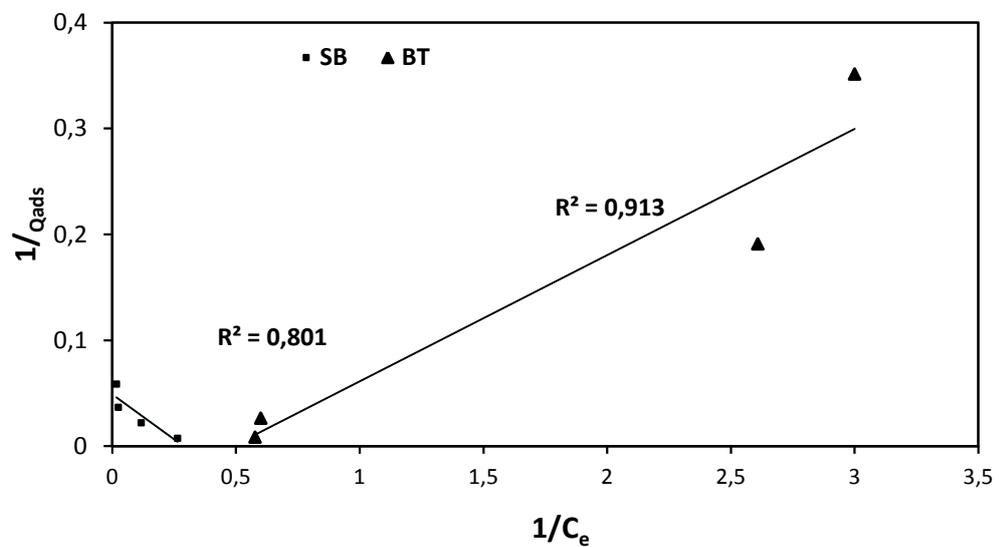


Figure V-28 : Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour chaque colorant

Les formes linéaires sont représentées sur les figures V- 27 et V-28. Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau V-6. Le tableau montre que les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle FREUNDLICH sont plus proches de 1 (Figure V-27) que ceux du modèle de LANGMUIR (Figure V-28).

Le tableau V-6 donne les constantes respectives calculées pour les deux modèles d'isothermes d'adsorption (Freundlich et Langmuir).

Tableau V-6: Constantes K_f et $(1/n_f)$ de FREUNDLICH, K_{ads} et Q_m de LANGMUIR, et les coefficients de corrélation linéaire, obtenus à partir des résultats expérimentaux, pour les deux colorants en présence de $Cd(OH)_2$.

Adsorbats	Paramètres de LANGMUIR			Paramètres de FREUNDLICH		
	K_{ads}	Q_m	R^2	K_f	$1/n_f$	R^2
Bleu Direct (SB)	0,288	20,408	0,801	11,1897704	0,653	0,915
Bleu Réactif (BT)	0,4789916	17,5438596	0,913	4,0796	1,849	0,929

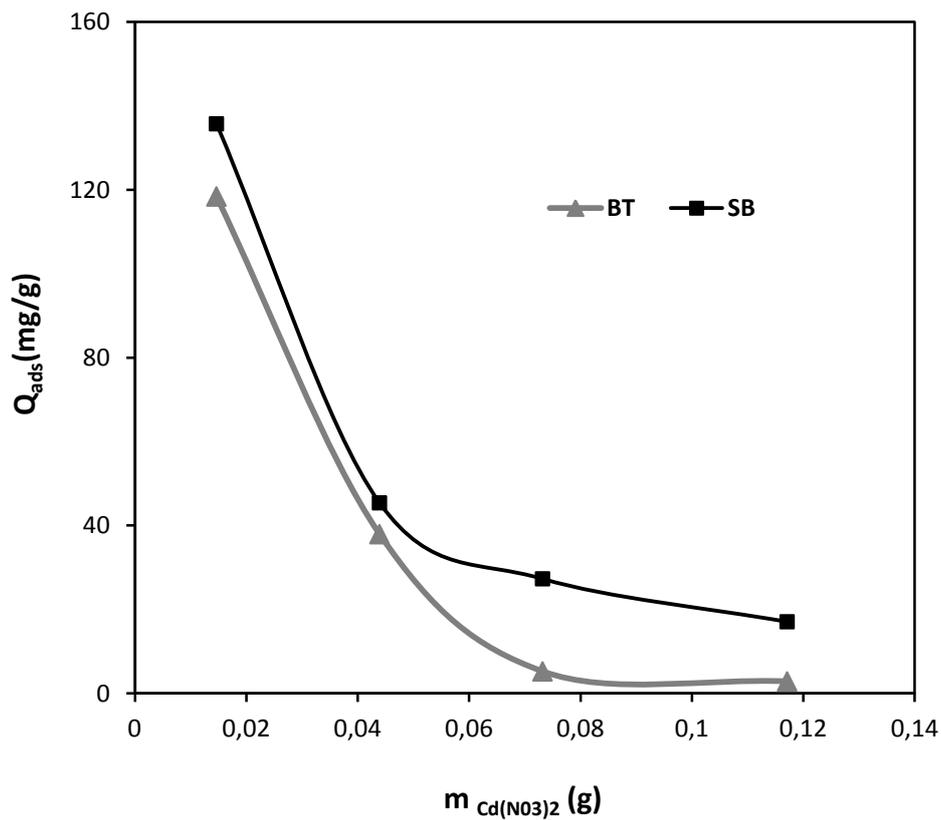


Figure V-29: quantité adsorbée des colorants par gramme de l'hydroxyde de cadmium en fonction de la masse de l'hydroxyde de cadmium ($C_0=40mg/l$, $pH=11$)

Ces courbes montrent que les quantités retenues sont maximales pour de faibles quantités d'hydroxyde de cadmium et diminuent avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.

Les taux de fixation sur l'hydroxyde de cadmium diffèrent d'un colorant à l'autre parce qu'il y a un facteur qui conditionne la spécificité de l'adsorption : c'est le facteur spatial. Un cristal hydroxyde de cadmium peut en effet avoir des propriétés adsorbantes bien différentes suivant la nature de ses faces, c'est ainsi qu'un colorant peut être adsorbé par une face et par une autre et inversement [143]. Les trois étapes de (a) nucléation-germination, (b) croissance cristalline et (c) de la floculation-précipitation sont ainsi déterminantes.

Il aurait fallu également étudier l'influence de la concentration en colorant et celle du pH, pour une masse donnée d'adsorbant afin de préciser cet effet et de savoir notamment s'il y a saturation des sites par les colorants.

Gao et al ont montré récemment que dans le cas de $MgCl_2$, l'efficacité d'élimination de la coloration dépend du type de colorant, de la concentration en adsorbant coagulant et du pH du résidu, la fixation optimale étant obtenue pour un pH correspondant à la précipitation de l'hydroxyde $Mg(OH)_2$. Ceci dénote que le phénomène de sorption consiste surtout en une adsorption des groupements terminaux des colorants sur les sites $-OH$ de l'hydroxyde correspondant [144]. La structure de l'hydroxyde possède une grande surface d'adsorption et sa charge électrostatique de surface permet au solide d'agir comme un coagulant puissant et efficace. L'élimination des colorants de la solution semble donc procéder d'une neutralisation des charges et d'un mécanisme d'adsorption par coagulation.

Comme le montrent les deux diagrammes théoriques de répartition des espèces et de solubilité du cadmium en fonction du pH (figures V-30, V-31), on sait que l'hydroxyde de cadmium précipite à pH 11 et que le complexe insoluble $Cd(OH)_2$ formé ainsi que les complexes supérieurs solubles $Cd(OH)^+$ et $Cd(OH)_n^{m-}$ sont aptes à fixer les composés organiques qui ont une solubilité plus faible en solution aqueuse (plus hydrophobes). On suppose qu'il y aura ensuite agrégation et précipitation des particules colloïdales formées en solution.

Dans tous les cas, l'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2$ et les autres agrégats formés possèdent des sites actifs qui facilitent l'adsorption de ces colorants et leur élimination de la solution aqueuse.

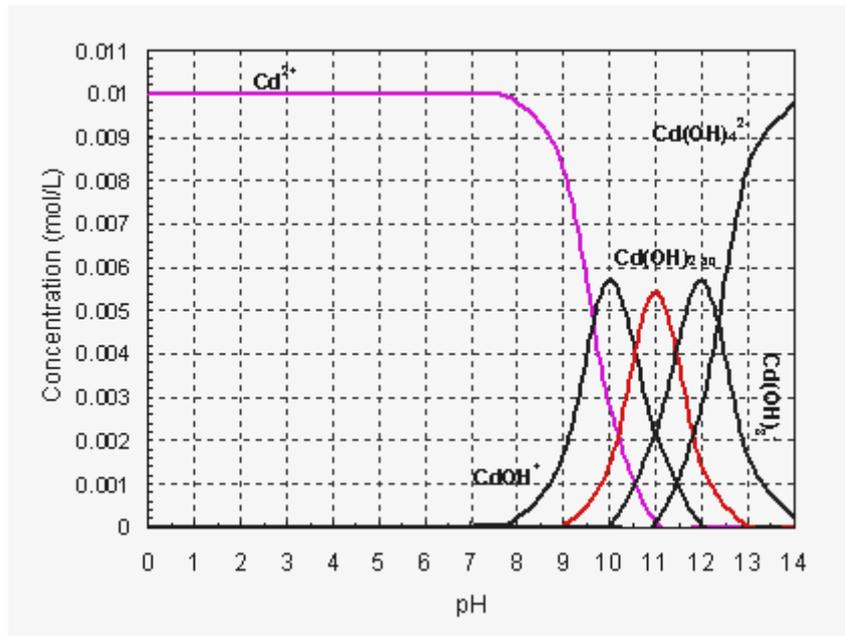


Figure V-30 : Le diagramme de distribution des espèces du cadmium en solution aqueuse pour une concentration totale en Cd(II) égale à 0,001M.

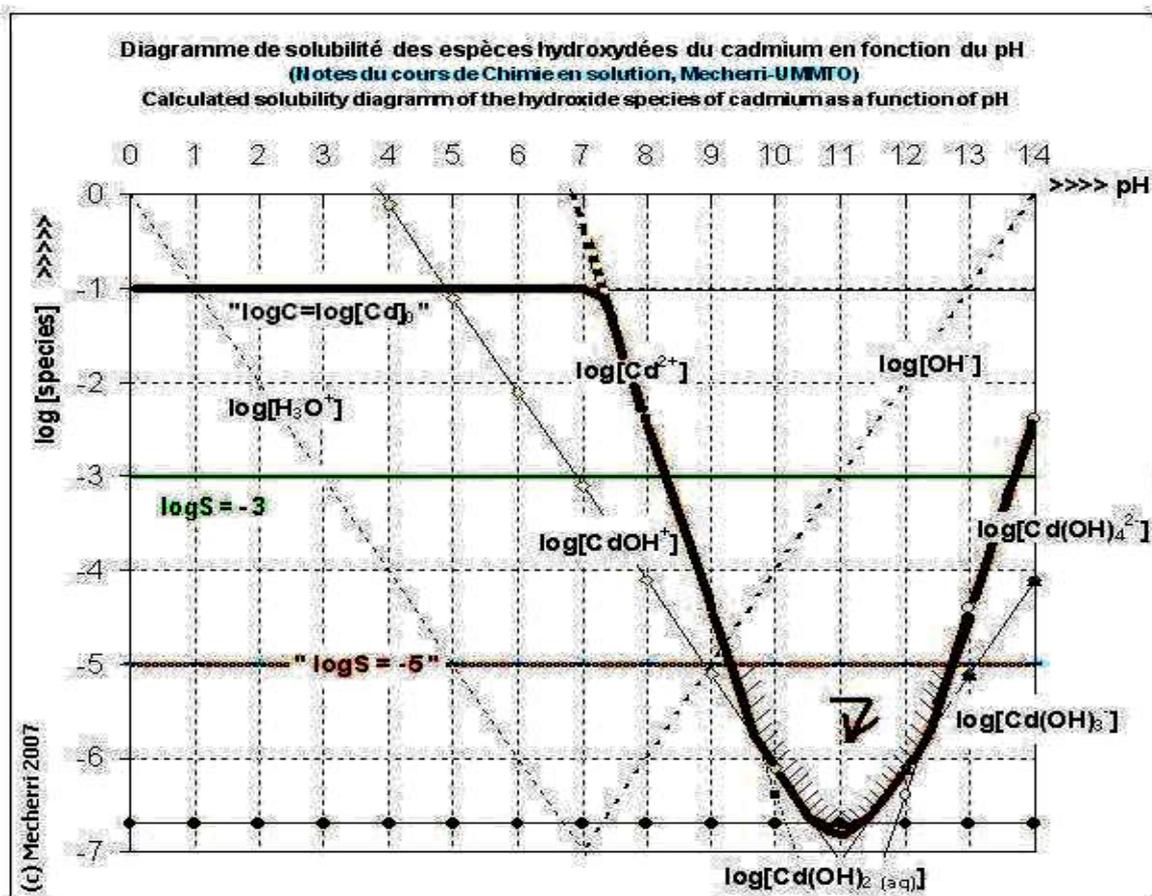


Figure V-31 : Diagramme de solubilité de Cd(OH)_2 . Diagramme théorique tenant compte de toutes les espèces présentes en solution aqueuse.

Conclusion générale

Ce travail avait pour l'objectif, l'étude de la co-précipitation / adsorption des colorants textiles en solution aqueuse par les matériaux minéraux, plus particulièrement par le phosphate tricalcique (TCP), l'hydroxyapatite (Hap) et l'hydroxyde de cadmium.

Nous nous sommes intéressés à l'élimination de deux colorants textiles (direct et réactif) de la solution aqueuse et de positionner le procédé par co-précipitation afin de dégager leur potentiel pour la décontamination des rejets de différents composants en colorant.

Ce procédé consiste à former in situ des particules solides par précipitation dans le but de capter sélectivement un ou plusieurs colorants.

La première étude a mis l'accent sur l'étude de l'influence de certains paramètres (pH, temps de décantation, quantité et le type de colorant, quantité d'adsorbant) sur la rétention de ces colorants sur les deux types d'adsorbants phosphatés.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- Nous avons procédé à la coprécipitation de colorant, Na_2HPO_4 et CaCl_2 à température ambiante et à pH neutre.
- L'effet de la concentration initiale a eu une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention du Bleu Direct.
- les taux de décoloration augmentent avec l'augmentation du temps de contact.
- Le traitement des solutions saturées en colorant à un pH neutre, a donné un taux de décoloration important (99 %) en une nuit pour des concentrations ≤ 300 mg/l.
- Les résultats des analyses des échantillons solides, montrent que la co-précipitation de TCP en formation avec le colorant le bleu direct se fait selon le mécanisme d'adsorption sur surface à pH neutre
- Le colorant SB (25mg/l ; 41,88mg/100ml de TCP) s'adsorbe relativement bien sur le support avec un temps de contact de 30min qui correspond à 97,8 % d'adsorption. Ce qui lui donne une affinité relativement forte par rapport au coprécipité colorant-TCP formé.
- Les modèles cinétiques de Nernst et de Freundlich ont décrit correctement le processus d'adsorption.

Une bonne partie de l'étude a porté sur une étude comparative du système colorants /matériaux phosphatés en solution aqueuse par co-précipitation son objectif est d'évaluer l'efficacité d'élimination de deux colorants présents dans des effluents des usines textiles et la tannerie par co-précipitation sur TCP en comparaison avec l'Hap.

Les travaux ont concerné alors l'élimination des colorants Bleu Soléphényl et Bleu Turquoise en fonction de différents facteurs qui influencent sur la co-précipitation.

On peut résumer cette partie comme suit :

- Nous constatons que les pourcentages de décoloration des solutions aqueuse des deux colorants augmentent à mesure que la masse d'Hap augmente, jusqu'à la décoloration totale des deux solutions.
- La composition chimique des molécules à un effet important sur la décoloration des solutions colorées. La molécule azoïque (BS-GL-Direct 71) dans le cas présent se dégrade plus facilement que le colorant phtalocyanique (BT-Réactif).

Les résultats expérimentaux montrent que le taux de décoloration augmente en fonction de la quantité et de la nature de l'adsorbat et l'adsorbant.

La décoloration totale de solution colorée en SB est plus importante que celle de solution colorée en BT au bout de 30min ; avec des quantités quasi-pareilles d'adsorbant.

Les essais de co-précipitation du deux colorants SB et BT avec l'Hap en solution aqueuse montrent que cette dernière peut enlever les deux colorants des solutions aqueuses avec des capacités d'adsorption très grandes. Le SB est mieux adsorbé sur Hap par co-précipitation que le BT.

Afin d'avoir une idée sur l'influence du traitement par des matériaux phosphatés sur la décoloration des solutions colorées synthétique, nous terminons par l'application de cette méthode sur trois rejets textile réel de différents types, issus des bains de traitement de l'Entreprise Nationale des Industries textiles située à Draa Ben Khedda dans la wilaya de Tizi-Ouzou. Cette analyse nous permettra de décontaminer les eaux rejetés avec des matériaux phosphatés ; Hap et le TCP afin d'en diminuer leurs effets toxiques sur la faune et la flore une fois rejetés dans les oueds.

Conclusion générale

Le traitement des rejets textiles par co-précipitation et quelle que soit la composition en colorants a montré l'efficacité des matériaux phosphatés pour la dégradation de la coloration. Pour les rejets réels on a constaté qu'avec l'hydroxyapatite on obtient une décoloration rapide et avec TCP une décoloration lente.

Enfin, la dernière partie, non moins importante, a consisté à faire une étude préliminaire de l'adsorption de certains colorants sur de l'hydroxyde de cadmium préparé in situ à partir d'une solution de nitrate de cadmium.

Les résultats montrent qu'il y a une adsorption préférentielle du colorant SB et que le colorant BT se fixe moins sur l'hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$. La comparaison des quantités d'adsorption est dans l'ordre suivant : $SB > BT$. Cependant, l'influence du pH devrait être déterminante et cette affinité pourrait être différente puisque le pH pourrait modifier la structure moléculaire des colorants et donc l'absorbance des solutions. On aborde ainsi la problématique du traitement économe de déchets par des déchets.

Il ressort de ces travaux qu'aussi bien les matériaux phosphatés (TCP et Hap) que les hydroxydes insolubles permettent la décoloration efficace de solutions synthétiques contenant des colorants. Il a été montré également que l'on peut traiter par la méthode de coprécipitation-adsorption des résidus industriels réels provenant de l'industrie textile.

Références Bibliographiques

- [1]. N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel. Thèse doctorat. Université Agadir (Maroc). (2008).
- [2]. MacKay G, Otterburn MS., Sweeney AG. Water Res, 14(1), (1980)15-20.
- [3]. B. Mahdjoub, Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant. Canadian Journal of Chemical Engineering. (2010).
- [4]. F.Harrelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour traitement des rejets liquides de l'industrie textile. Thèse de doctorat. Université Marrakech (Maroc) (2008).
- [5]. H.Roques, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I.. Technique et Documentation, Paris. (1979).
- [6]. Dégremont. Memento . *Technique de l'eau*. 7^{ème} Edition Dunod, Paris (France). (1984).
- [7]. F.Meinck. *Eaux résiduaires industrielles*. Edition Massons (1977).
- [8]. WIKIPEDIA 2011, Industrie textile, valable sur le site Internet : <http://fr.wikipedia.org>
- [9]. Flandrin-M Bletty, Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès (1976)
- [10]. I Brossard, Technologie des Textiles. Edition Dunod, Paris. (1997)
- [11]. Degrémont. Memento, Technique de l'eau. Huitième Edition, Degrémont, France (1978).
- [12]. (M.I.G.A., 1996)
- [13]. G.Dupont. La Teinture. Editions de l'industrie textile, Paris. (2002).
- [14]. A. Lowe. Guide des solutions d'assainissement. Programme d'Assainissement du Littoral de l'Atlantique (PALA), Saint- John, Canada. (1995)
- [15].P Blanquez., N Casas., X Font., XGarbarrell., MSarra., GCaminal., TVicent. , Mechanism of textile metal dye biotransformation by *Trametes versicolor*. Water Research, 2166-2172. (2004)

- [16]. D. Borcard ., Cours sur « L'homme dans la biosphère ». Département des Sciences Biologiques, Université de Montréal, Canada. (2006)
- [17]. E.Koller., *Traitement des pollutions industrielles*. Edition Dunod, Paris. (2004)
- [18]. D. Gaujous, (1993), *La pollution des milieux aquatiques: aide- mémoire*. Edition Lavoisier . (1993)
- [19]. OMS (Organisation Mondiale de la Santé)
- [20]. Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.
- [21]. M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [22]. U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15(4) (1986) 479-491.
- [23]. L.Zhenwang , L.Zhenluc, L.jranjan . The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th world conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome
- [24]. J.Belegald. *Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris*. Editions techniques ; pp 5.(1987) .
- [25]. M. Dore. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Edition 1989 Paris
- [26]. G.Simont. *Guide des techniques de l'ennoblissement textile*. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [27]. J.Griffiths. *Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction*. In: *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [28]. H. Zollinger. *Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publications, New York, N.Y(1991).

- [29]. R. Perrin., J.P. Scharef. *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.
- [30]. DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [31]. C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001),87-92.
- [32]. M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001)125–130.
- [33]. C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [34]. S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43(1991) ;109–142.
- [35]. A. Colin. *Chimie organique*. Tome 2 éditions paris. (1970).
- [36]. E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39(1979). 4412-4417.
- [37]. N. Rosenberg, X. Rousselin. *Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail*, vol 34, pp111-114. 1988
- [38]. M. Hedyatullah. *Les colorants synthétiques*. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976.
- [39]. F.P. Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [40]. T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [41]. U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).
- [42]. A.B. DOS Santos. Reactive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. Thèse Doctorat, Wageningen University (Pays-Bas), 2005.

- [43]. A. Anliker. *Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry*. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74. 1979
- [44]. K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. *Mutagenicity testing of some commonly used dyes*.Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648. 1981
- [45]. L'industrie au Regard de l'environnement. Site électronique :
<http://www.nord-pas-de-calais.driv.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf>.
- [46]. EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, 1998
- [47]. IARC (International Agency for research on cancer) , Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France . (1982)
- [48]. S.Tsuda., N.Masusaka. H.Madarama. The comet assay in eight mouse organs result with 24 azo compounds. Mutations research 465(2000) 11-26.
- [49]. R.D. Combes., R.B. Haveland-Smith. Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 98(2) 101-243. (1982).
- [50]. B.P. Cho., T. Yang., L.R. Blankenship, Chem. Res. Toxicol. 16(2003), 285-294.
- [51]. C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, Carcinogenesis 12 , 839-845. (1991).
- [52]. K.V.K. Rao., Toxicol. Lett. 81 (1995), 107-113.
- [53]. S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002)55-63.
- [54]. C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, J. Soc. Dyers Colour 97 (1981),166-168.
- [55]. K. Kwasniewska., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34(1985), 323-330.
- [56]. J.A. Bumpus., B.J. Brock, Appl. Environ. Microbiol. 54(1988), 1143-1150.

- [57]. W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enz. Microbioal Techn.* 22 (1998), 185-191.
- [58]. W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, *Mutation Research* 58(1978), 269-276.
- [59]. C.L. Jenkins, *Arch. Environ. Health* 40 (5) (1978)7–12.
- [60]. O. Yoshida., T. Harada., M. Miyagawa., T. Kato., *Igaku No. Ayumi* 79 (1971) 421–422.
- [61]. D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, *Urology* 9 (2) 1977) 180–181.
- [62]. W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, *J. Urol.* 100 (1968), 775–778.
- [63]. T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, *J. Urol.* 116 (1976) 132–133. .
- [64]. K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, *Endoscopy* 14 (4) 119–123. (1982).
- [65]. J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, *Food Cosmet. Toxicol.* 13 (2) (1975), 167–176.
- [66]. I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, *Food Cosmet. Toxicol.* 7(1969), 17–24.
- [67]. J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4(1975) , 883-886.
- [68]. J.G. Burg., J.D. Webb. F.W. Knapp., A.H. Cantor., *J. Econ. Entomol.* 82 (1989) 171-174.
- [69]. J.A. Hawkins, In: J.R. Heitz and K.R. Downum (Editors), *Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, 7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339. (1987)*
- [70]. J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16 (1984) 35-41.

- [74]. J.A. Hawkins., R.R. Evans., T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, *Vet.Parasitol.* 17 (1985),229-238.
- [71].J.M. Jamison., K. Krabill., A. Hatwalkar., E. Jamison, C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14 1075-1084. (1990).
- [72]. J.D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 (1967), 409-436.
- [73]. T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2 , (1973)1092-1096.
- [74]. *UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS)*; Toxicity substances hydrology program, valable sur le site Internet: <http://toxics.usgs.gov>. (2006).
- [75]. S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).
- [76]. N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114 (1998) 38-41.
- [77]. P. Cooper, *Colour in dyestuff effluent*, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press. 1995
- [78]. R. Ganesh, *Fate of azo dye in sludges*. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.
- [79]. M.A. Brown, S.C. Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405-414.
- [80]. Santé Canada, mars (1999), *Chloration de l'eau, votre santé et vous*.
- [81]. C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, *rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada*, p. 3. (1998)
- [82]. S. Barclay, C. Buckley, (2000), *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa,For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [83].T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments* P 67-78. (2002)

[84]. Taylor et Jacobs (1996)

[85]. E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 2004.

[86]. N. Yeddou, A. Bensmaili, Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture, Desalination, Vol. 185, pp. 499-508, 2005.

[87]. P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72(1998), 289-302.

[88]. E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat. 98(2003), 91-106.

[89]. K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Dyes Pigments 36(1998), 313-322.

[90]. E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée. 2004

[91] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler . Chimie analytique, (1994).

[92]. V. Pacary. Etudes des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation. Thèse du doctorat .Institut national polytechnique de Lorraine (2008).

[93]. Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).

[94]. W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (1991), 499-528.

[95]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31(1980), 385-427.

[96]. M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14(1998), 1880-1886.

[97]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.

- [98]. W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [99]. C.H.Giles, D.Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47(1974), 755-765. .
- [100]. P.C. Hiemenz, in: principales of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.
- [101]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon 31(1980), 239-257.
- [102]. W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [103]. F. Cabanes. Défosphatation des effluents, précipitation et valorisation du phosphate. Thèse de doctorat .Ecole doctorale Toulouse (2006).
- [106]. T. Suziki, K. Ishigaki, *Chem. Eng. Commun.* 34(1985), 143.
- [107]. L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, P. Barboux, M. Meyer, S. Brandès, R. Guilard, *Adsorption Science & Technology* 24(2006), 506.
- [108]. T. Moriguchi, K. Yano, S. Nakagawa, F. Kaji, *Journal of Colloid and Interface Science* 260 , 19. (2003).
- [109]. S. Raicevic, T. Kaludjerovic-Radoicic, A. I. Zouboulis, *Journal of Hazardous Materials B* 117 , 41. (2005).
- [110]. A. Laghzizil, M. Mekkaoui, M. Ferhat, P. Barboux, *Toxicological and Environmental Chemistry* 81, 9. (2001).
- [111]. T. Kawasaki, W. Kobayashi, K. Ikeda, S. Takahashi, H. Monma, *Eur.J. Biochem.* 157 , 291. (1986).
- [112]. S. L. Stipp, M. F. Hochella, G. A. Parks, J. O. Leckie, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(1992), 1941.
- [113]. S. I. Stipp, G. W. Ciegler, *J. Biom. Mater. Res.* 26 (1992) 169.
- [114]. O.Zamoume, S.Thibault, G.Regnité, M.O.Mecherri, M.Fiallo,P.Sharroek. Macroporous calcium phosphate ceramic implants for sustained drug delivery.*Materials Science and Engineering C*.31(2011),1352-1356
- [115]. A. Bensaoud, *Thèse de l'Université Mohammed V, Faculté des sciences de Rabat, Maroc*,(2000).
- [116]. Y. Li. Dong, J. Zhang, X. Hua, *Chemosphere* 51 (2003) 369.

- [117]. F. Fernane, M.O.Mecherri, P.Sharroock, M.Hadioui, H.Lounici et F.Fedoroff. Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxyapatite particles. *Journal of Hazardous Materials*. 59,554-559. (2008).
- [118]. M. Hadioui. Synthèses d'hydroxyapatite et de silice greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat.Université Paul Sabatier. France. (2007).
- [119]. S. Bailliez, Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique: Processus cinétiques et transfert thermique.Thèse de doctorat. Ecole doctorale Chimie Lyon. (2003).
- [120]. F. Monteil-Rivera et M.Fedoroff. Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solutions. *Encyclopaedia of Surface and Colloid Science* , 5700 - 5725. (2002).
- [121]. Fowler B. O., *Journal of Inorganic Chemistry*, 13, pp194-207 (1974).
- [122]. Y. Shikinami, M. Okuno, Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly-L-lactide (PLLA): Part I. Basic characteristics *Biomaterials* 20, 859-877. (1999).
- [123]. Sylvain Deville, Eduardo Saiz, Antoni P. Tomsia, Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials* 27 , 5480–5489. (2006).
- [124]. Ewald Schroder, Thomas Jonsson, and Leslie Poole, Hydroxyapatite chromatography: altering the phosphate-dependent elution profile of protein as a function of pH, *Analytical Biochemistry* 313,176–178. (2003).
- [125]. B. Schlatterer, R. Baeker, K. Schlatterer, Improved purification of lactoglobulin from acid whey by means of ceramic hydroxyapatite chromatography with sodium fluoride as a displacer, *Journal of Chromatography B*, 807 , 223–228. (2004).
- [126]. Rachid Tahir, Klaus Banert, Abderrahim Solhy, Said Sebti, Zinc bromide supported on hydroxyapatite as a new and efficient solid catalyst for Michael addition of indoles to electron-deficient olefins, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246, 39–42. (2006).
- [127]. Abdellatif Smahi, Abderrahim Solhy, Hanane El Badaoui, Abderrahim Amoukal, Abdellatif Tikad, Mostafa Maizi, Said Sebti, Potassium fluoride doped fluorapatite

and hydroxyapatite as new catalysts in organic synthesis, *Applied Catalysis A: General* 250,151–159. (2003).

[128]. A. Doat, F. Pelle, N. Gardant and A. Lebugle, Synthesis of luminescent bioapatite nanoparticles for utilization as a biological probe, *Journal of Solid State Chemistry* 177(2004), 1179–1187.

[129]. Fanny Monteil-Rivera, Michel Fedoroff, Janine Jeanjean, Lea Minel, Marie- Barthes, Marie-Geneviève Dumonceau, Jacques. Sorption of Selenite (SeO_3^{2-}) on Hydroxyapatite : An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2000)291-300.

[130]. D.N. Misra, Reaction of Alizarin red with hydroxyapatite stoichiometry and surface effect. *Colloid and surfaces*, 66 (1992) 181-187

[131]. Traveaux P. Charock ., W. Lemlikchi. Université Paul Sabatier. France. (2011).

[132]. D.M Di toro., J.D. Mahony.,P.R. Kirchgraben., A.L. O'byne., L.R. Pasacl. Piccirilli, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 55-61

[133]. S.J.Serverston, S. Banerjei, *Environ. Sci. Technol.* 27(1993) 1690-1692.

[134]. J.C. Erickson, B.A. Widmer, *Anesthesiology* 29 (1968) 188–189.

[135]. Nakamoto K.1997 *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A theory and Application in inorganic chemistry* A Wiley -Interscience publication John Wiley New York

[136]. Karthikeyan 1997 *Adsorption and coprecipitation of copper by the hydrous oxides of iron and aluminium: macroscopic, modelling, and spectroscopic analyses.* A thesis in agricultural and biological engineering-Pennsylvania state University

[137]. Y. Bulut, N. G'oz'ubenli, H Aydın. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells; *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 300–306

[138]. F. Edeline, *L'épuration physico-chimique des eaux*, Editions Cebedoc sprl, Liège 1992.

- [139]. W.Lemlikchi, P.Sharrok ,M.O. Mecherri, M .Fiallo. Elimination of disperse red 167 from a textile dye effluent with natural hydroxyapatite. *Journal of materials engineering and technology* ,sep 2011.
- [140]. Thi My Dung HUYNH, Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante / ver de terre / microflore tellurique, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est, Déc.2009.
- [141]. W. Lemlikchi, N. Oubagha, N. Belaicha, M. Hadioui, P. Sharrock, Med-O. Mecherri : Dépollution avec des adsorbants naturels simples, Communication à la Conférence Internationale sur les Produits Naturels, <http://www.naturalproducts.fr>, Université Paul Sabatier, Toulouse III, IUT Castres, 24-27 mai 2011.
- [142]. M. Löwén_ and L. Piirtola, Characterization of activated sludge flocs, <http://www2.lwr.kth.se/forskningsprojekt/Polishproject/JPS3s135.pdf>.
- [143]. C.E.Chitour. *Physico-chimie des surfaces*. 2éme edition augmentée, alger 2002.
- [144]. Bao-Yu Gao, Qin-Yan Yue, Yan Wang, Wei-Zhi Zhou. Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride. *Journal of Environmental Management* 82 (2007) 167–172.

Annexes

Annexe1 : PRINCIPES DES TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION UTILISEES

Grâce au développement de l'informatique et de l'électronique, les techniques d'analyse, qui ont pour objectifs la détermination qualitative et quantitative de la composition chimique d'un échantillon de matière ainsi que l'étude de ses différentes propriétés physico-chimiques, sont devenues de plus en plus précises et facilement accessibles.

Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement les principes des différentes techniques utilisées au cours de ce travail.

1. Techniques spectroscopiques

Les techniques spectroscopiques ont pour objectif d'obtenir des informations qualitatives et/ou quantitatives sur l'échantillon à analyser en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux. L'interaction matière – rayonnement peut donner lieu aux phénomènes d'absorption, de diffusion ou d'émission d'onde électromagnétique. L'absorption et la diffusion sont des phénomènes qui contribuent à l'affaiblissement d'un rayonnement traversant un échantillon de matière. L'émission est le phénomène observé lorsqu'un corps en équilibre thermique avec son environnement émet un rayonnement.

Une onde électromagnétique est caractérisée par sa fréquence ν (en Hz) qui la relie à son énergie par la relation de Planck :

$$E = h \nu \text{ avec } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}.$$

Elle est aussi définie par sa longueur d'onde λ (en nm) ou son nombre d'onde σ (en cm^{-1})

Avec :

c étant la célérité de la lumière.

Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, un rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 atteint l'échantillon qui en absorbe une partie, le détecteur mesurant une intensité I (figure B.1). Le rapport de I à I_0 (en %) exprime la transmission T :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ et } \sigma = \frac{1}{\lambda}, \text{ } c \text{ étant la célérité de la lumière.}$$

$$T\% = 100 \frac{I}{I_0}$$

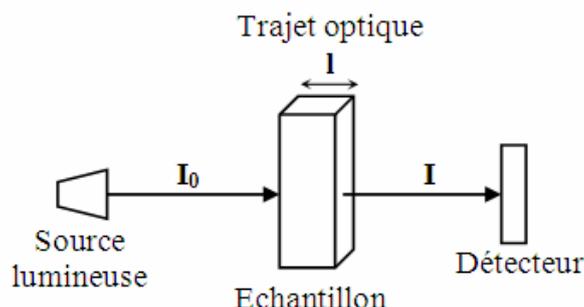


Figure-1 : Absorption d'un rayonnement lumineux par un échantillon de matière.

On utilise aussi la densité optique (ou absorbance) définie par la relation :

L'absorbance A d'un échantillon est reliée à sa concentration par la loi de Beer- Lambert :

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

$$A = \sum \epsilon l C_i$$

Avec

l : la longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm),

C_i : la concentration de l'espèce i (mol.l^{-1}),

ϵ : le coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Le trace de l'absorbance ou de la transmission en fonction du nombre d'onde (ou de la fréquence) d'une radiation lumineuse ayant interagit avec un échantillon de matière constitue un spectre. Ces mesures sont effectuées à l'aide de spectromètres.

1-1. Spectroscopie UV-visible

Dans le domaine UV-visible, l'absorption des photons génère des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires σ , π ou n . Les énergies mises en jeu sont donc de l'ordre des énergies de liaison des molécules (énergies importantes pouvant aller jusqu'à environ 600 KJ.mol^{-1}).

On distingue différents types de transitions dans le domaine UV-visible comme suit :

$\sigma \rightarrow \sigma^*$: Coefficient d'extinction molaire relativement important ($\epsilon > 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

Transitions non exploitées en chimie analytique à cause de l'absorption du rayonnement par les solvants et les molécules de l'air qui rend la mesure délicate.

$n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$: Transition électronique d'une orbitale non liante n (doublet libre) vers les orbitales antiliantes σ^* et π^* de hautes énergies ; Transition d'intensité relativement faible (en partie interdites : $\epsilon < 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

$\pi \rightarrow \pi^*$: Transitions présentant des intensités plus fortes

$d \rightarrow d$: Transitions dans le visible, Coefficients d'extinction molaire sont souvent très faible ($\sim 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Les dosages par UV-visible sont basés sur la loi de proportionnalité de Beer- Lambert: l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de la solution et indépendante de l'intensité incidente. Cependant, cette loi n'est valable que dans un faible domaine de concentration et pour un rayonnement monochromatique. Les échantillons doivent donc être dilués au préalable de sorte à ce qu'ils absorbent dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert. L'échantillon est mis dans une cuve de 1 cm d'épaisseur puis traversé par un rayonnement de longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption. L'absorbance mesurée par le spectromètre permet de déterminer sa concentration grâce à une courbe d'étalonnage obtenue après mesure de l'absorbance de solutions étalons.

1-2. Spectroscopie infrarouge

Le domaine infrarouge est caractérisé par des radiations dont le nombre d'onde est compris entre 10 et 12500 cm^{-1} . Il peut être divisé en trois régions :

- Proche infrarouge : 12500 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} ,
- Infrarouge moyen : 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} ,
- Infrarouge lointain : 10 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

Les énergies sollicitées par les radiations IR sont celles correspondant aux énergies de rotation et de vibration des liaisons interatomiques des molécules. Les transitions entre les niveaux rotationnels sont observées dans l'IR lointain et celles entre les niveaux de vibration entre 400 et 10000 cm^{-1} . Néanmoins, le spectre d'absorption IR de la plupart des molécules organiques est observé dans le domaine de l'infrarouge moyen. L'interaction entre un rayonnement IR et une molécule a lieu lorsque celle-ci renferme des liaisons polaires. On distingue deux principaux types de vibration, l'élongation (stretching) entre 4000 et 2000 cm^{-1}

et la déformation (bending) entre 2000 et 1500 cm^{-1} . Pour chaque type, on dénombre plusieurs modes vibrationnels, comme le montre la figure B.2 ci-dessous:

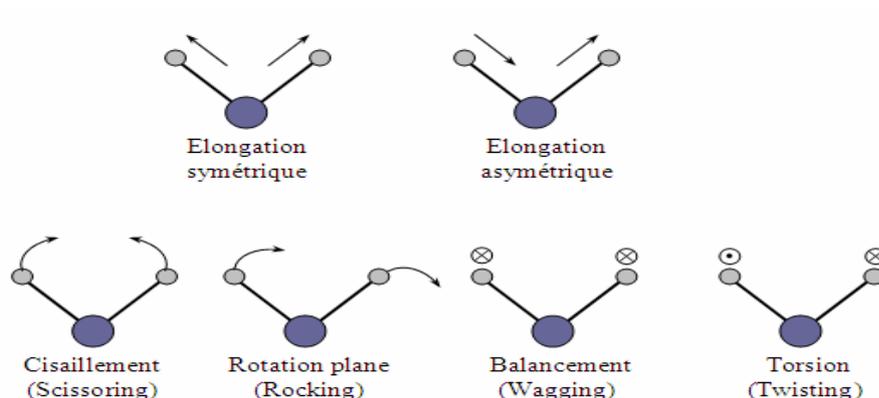


Figure-2 : Les différents modes de vibration.

Le principe de cette technique consiste à préparer une pastille en mélangeant quelques milligrammes de KBr avec de l'échantillon, ce mélange est ensuite bien frictionné dans un mortier agate puis soumis à une presse sous vide. La pastille transparente ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support et placée sur le trajet du faisceau infrarouge dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorption.

2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie d'un matériau avec un grand facteur d'agrandissement. On distingue deux types de formation d'image : contraste topologique obtenu par électrons secondaires et contraste de numéro atomique obtenu par électrons rétrodiffusés. La surface de l'échantillon à observer doit être conductrice pour éviter d'avoir un effet de charge. Ainsi, lorsque l'échantillon n'est pas conducteur, sa surface est recouverte d'une couche très fine d'un matériau conducteur tel que Au-Pd. Bien que la principale fonction d'un microscope soit l'imagerie, la plupart des microscopes électroniques actuels sont couplés à un système d'analyse élémentaire.

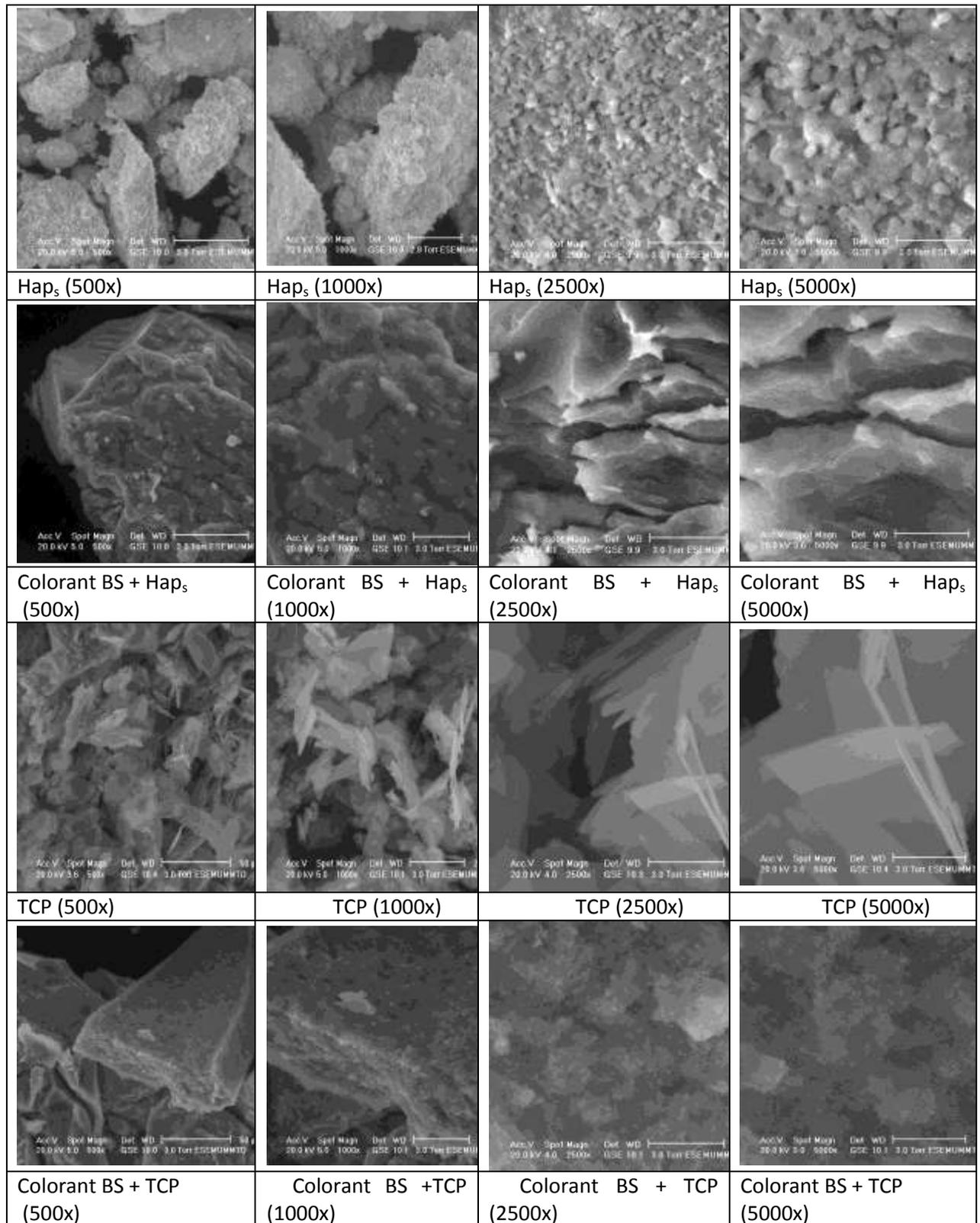


Figure-3: Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de TCP et Hap préparée à 25°C et étuvée à 80°C à différents agrandissements avec et sans colorant.

Annexe 2: Utilisation du Colfloc

I- Caractérisation du colfloc

Le colfloc RD est un polymère organique cationique (précipitant), il est produit en Australie son effet est de coaguler les composés aromatiques. Il est spécifique pour les colorants réactifs.

La méthode utilisée en industrie textile est l'ajout d'un réactif chimique, qui est le colfloc qui forme un précipité avec les colorants utilisés. Mais avec une réaction irréversible, cela veut dire que dépasser cet équilibre on aura le phénomène inverse en se tournant à la solution initiale.

L'appareil utilisé est le Jar test (et cela signifie test en bûcher) qui est représenté sur la figure suivante :

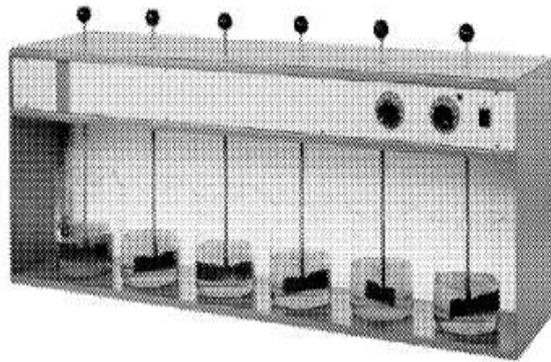


Figure-1 : *appareil (Jar test) utilisé en industrie textile*

II- Méthode pratique :

Prendre 1l, d'échantillon, le placer dans le Jarestar, ajouter 1dose du coagulant, agiter pendant 1 minute avec une vitesse (140trs/min) ; vitesse de dissociation (des molécules du colfloc, qui est sous forme d'un gel) ; puis agitez pendant 10mn une agitation lente (70trs/mn). Laisser reposer pendant 20min on filtre l'eau. Puis on calcule le pourcentage de décoloration.

Refaire la manipulation avec d'autres doses croissantes du coagulant, pour conclure qu'elle est la dose nécessaire pour une meilleure élimination.

Annexe 3: COMMUNICATIONS NATIONAL DANS LE CADRE DE CE MEMOIRE

1. **OUBAGHA NOURA**, LEMLIKCHI W. MECHERRI M. O, SHARROCK P. Décoloration des rejets textiles on utilisant des matériaux phosphatés .Séminaire national de matériaux pour l'industrie, Boumerdes: 18Mai 2011.

2.**OUBAGHA NOURA**, LEMLIKCHI W. MECHERRI M. O., SHARROCK P. Coprécipitation vs adsorption du bleu direct C.I. 34140 par le phosphate tricalcique (TCP) en solution aqueuse. Séminaire national sur l'eau, Tizi-Ouzou : 5-6-7Juin 2011

3. **OUBAGHA N** LEMLIKCHI W. MECHERRI M.O., SHARROCK P. Co-précipitation des colorants textiles C.I. Direct Blue 71 et C.I. Réactive Blue 72 par hydroxyapatite synthétique (HAp_s) en solution aqueuse. Cinquième journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, Blida : 15juin 2011