

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études  
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état  
en Génie de l'Environnement

**Oxydation du bleu de méthylène par le peroxyde  
d'hydrogène en présence de la bentonite en  
milieu aqueux**

**Présenté par :** HALDJOUM Kahina  
HAMAD Kamelia

Sous la direction de M. A. CHERGUI

Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 21/06/2017

**Composition du Jury :**

Président	M. R. KERBACHI	Professeur	ENP
Rapporteur/ Promoteur	M. A. CHERGUI	Professeur	ENP
Examinatrice	M <sup>me</sup> . L. DIDAOU	Professeur	ENP



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études  
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état  
en Génie de l'Environnement

**Oxydation du bleu de méthylène par le peroxyde  
d'hydrogène en présence de la bentonite en  
milieu aqueux**

**Présenté par :** HALDJOUM Kahina  
HAMAD Kamelia

Sous la direction de M. A. CHERGUI

Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 21/06/2017

**Composition du Jury :**

Président	M. R. KERBACHI	Professeur	ENP
Rapporteur/ Promoteur	M. A. CHERGUI	Professeur	ENP
Examinatrice	M <sup>m</sup> c. L. DIDAOU	Professeur	ENP

## Résumés

### ملخص

تتحمل النفايات السائلة الناتجة عن صناعة المنسوجات والدباغة جزيئات من عوامل التلوين في معظمها سامة. ويثبت أن إزالتها بالعمليات التقليدية تكون في بعض الأحيان ناقصة بسبب ضعف قابليتها للتحلل البيولوجي. وتستند طريقة العلاج المقترحة في سياق هذا العمل على عملية الأكسدة من قبل بيروكسيد الهيدروجين في وجود البنتونيت التي لديها ميزة كونها متاحة محليا. وقد أظهرت تجاربنا أن البنتونيت الجزائري على حد سواء ممتاز جيد ويلعب دور حافز لتفاعل أكسدة أزرق الميثيلين من قبل بيروكسيد الهيدروجين.

**الكلمات الرئيسية:** أزرق الميثيلين، بيروكسيد الهيدروجين، الأكسدة، البنتونيت، الفحم المنشط، الامتزاز

### Abstract

Effluents coming from the industry of textile and tanneries are charged with particles of coloring agents mostly toxic. Their elimination by conventional processes proves to be sometimes deficient due to their weak biodegradability.

The treatment method proposed in the course of this work is based on the process of oxidation by peroxide of hydrogen in the presence of the bentonite which has the advantage of being locally available. Our experiences have shown that the Algerian bentonite is at the same time a good adsorbent and plays the role of catalyst for the oxidation reaction of methylene blue by the peroxide of hydrogen.

**Key words:** methylene blue, peroxide hydrogen, oxidation, bentonite, activated charcoal, adsorption.

### Résumé

Les effluents issus de l'industrie du textile et des tanneries sont chargés de particules de colorants pour la plupart toxiques. Leur élimination par les procédés conventionnels s'avère parfois insuffisante du fait de leur faible biodégradabilité.

La méthode de traitement proposée au cours de ce travail repose sur le procédé d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en présence de la bentonite qui a l'avantage d'être localement disponible. Nos expériences ont montré que la bentonite algérienne est à la fois un bon adsorbant et joue le rôle de catalyseur pour la réaction d'oxydation du bleu de méthylène par le peroxyde d'hydrogène.

**Mots clés :** bleu de méthylène, peroxyde d'hydrogène, oxydation, bentonite, charbon actif, adsorption.

# Dédicaces

*À nos parents,  
Pour leurs soutiens indéfectibles  
À nos chères sœurs, à nos chers frères,  
À nos ami(e)s,  
Ainsi qu'à tous ceux qui nous sont chers.*

*« Kahina et Kamelia »*

# Remerciements

*Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la volonté et la force pour terminer ce travail dans les meilleures conditions.*

*Nous tenons à exprimer nos remerciements, nos respects et nos profondes gratitude à notre encadreur M<sup>r</sup> A. CHERGUI pour sa direction et son appuie.*

*Nous remercions également le chef de département de QHSE M<sup>r</sup> BELKOUSSAS de nous avoir permis de manipuler au sein du laboratoire QHSE.*

*Nous remercions profondément M<sup>r</sup> R. KARBACHI de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Nos remerciements vont aussi à M<sup>me</sup> L. DIDAOUI pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.*

*Enfin, nous souhaitons associer à ces remerciements tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

# Table des matières

Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
Abréviations	
Introduction générale.....	13
Chapitre I: .....	16
Les colorants dans l'industrie de textile .....	16
I-1-Introduction .....	17
I-2 Généralités sur les colorants.....	18
I-3 Utilisation des colorants.....	19
I-4 Classification des colorants .....	19
I-4-1 Classification technologique ou (appellation usuelle) .....	20
I-4-2 Classification technique .....	20
I-4-3 Classification selon la constitution chimique :.....	21
I-4-4 Classification tinctoriale : .....	21
I-5 Toxicité des colorants :.....	24
I-5-1 Introduction .....	24
I-5-2 Aspect toxicologique des colorants : .....	24
I-6 Conclusion .....	26
.....	27
Chapitre II : .....	27
Traitement des eaux de l'industrie textile .....	27
II-1 Introduction .....	28
II-2 Industrie de textile .....	28
II-3 Pollution par le bleu de méthylène :.....	29
II-4 Exigences réglementaires concernant les rejets liquides .....	30
II-5 Traitement des eaux usées chargées en colorants .....	30
II-5-1 Oxydation catalytique .....	30
II-5-2 Extraction .....	31
II-5-3 Adsorption.....	31
II-5-4 Autres techniques d'élimination des polluants organiques .....	35
II-6 Conclusion .....	36
.....	37
Chapitre III : .....	37
Adsorption.....	37
III-1 Introduction .....	38
III-2 Adsorption.....	38

III-2-1 Définition .....	38
III-2-2 Types d'adsorption.....	38
III-2-3 Mécanisme d'adsorption .....	39
III-2-4 Capacité d'adsorption : .....	40
III-2-5 Facteurs influençant l'adsorption .....	41
III-2-6 Cinétique d'adsorption .....	42
III-2-7 Isothermes d'adsorption.....	43
III-3 Matériaux adsorbants .....	47
III-3-1 Introduction .....	47
III-3-2 Propriétés des adsorbants .....	47
III-3-3 Les argiles.....	48
III-3-4 Le charbon actif.....	53
III-4 Conclusion .....	55
.....	56
Chapitre IV : .....	56
Oxydation .....	56
IV-1 Introduction .....	57
IV-2 Procédés classiques d'oxydation chimique.....	57
IV-3 Procédés d'oxydation avancée .....	58
IV-4 Peroxyde d'hydrogène .....	61
IV-4-1 Définition .....	61
IV-4-2 Historique .....	61
IV-4-3 Caractéristiques du peroxyde d'hydrogène.....	62
IV-4-4 Propriétés physiques .....	63
IV-4-5 Stabilité et propriétés chimiques.....	63
IV-4-6 Réactivité du peroxyde d'hydrogène.....	64
IV-4-7 Utilisation : .....	66
IV-4-8 Avantage .....	67
IV-4-9 Inconvénients.....	67
IV-4-10 Les radicaux hydroxyles .....	67
IV-5 Conclusion.....	69
Chapitre V : .....	70
Matériel et Méthodes .....	70
V-1 Introduction .....	71
V-2 Réactifs utilisés.....	71
V-3 Démarche expérimentale : .....	72
V-4 Matériel et méthodes d'analyse .....	73



V 4-1 pH-mètres : .....	73
V-4-2 Centrifugeuse : .....	73
V-4-3 Spectrophotomètre : .....	73
V-4-4 Détermination du point isoélectrique des adsorbants utilisés par titrage potentiométriques .....	75
Chapitre VI : .....	78
Résultats et discussion .....	78
VI-1 Introduction .....	79
VI-2 Adsorption .....	79
VI-2-1 Effet de l'agitation sur l'adsorption sur bentonite .....	79
VI-2-2 Effet du pH .....	80
VI-2-3 Effet de la masse d'adsorbant .....	82
VI-2-4 Cinétique d'adsorption .....	84
VI-2-5 Ordre de cinétique d'adsorption .....	86
VI-2-6 Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène .....	88
VI-3 Oxydation par le peroxyde d'hydrogène .....	93
VI-3_1 Oxydation du BM par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en absence du matériau adsorbant .....	93
VI-3-2 Oxydation du BM par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en présence du matériau adsorbant .....	96
Conclusion générale .....	97
Références .....	97

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Groupe chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante...	18
<b>Tableau II-1</b> : Les différents adsorbant utilisé pour élimine le bleu de méthylène.....	31
<b>Tableau III-1</b> : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ....	39
<b>Tableau IV-1</b> : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques.....	59
<b>Tableau IV-2</b> : Classification des Procédés d'oxydation avancé.....	60
<b>Tableau IV-3</b> : Quelques propriétés du peroxyde d'hydrogène et ses solutions aqueuses.....	63
<b>Tableau IV-4</b> : Les couples oxydo-réducteurs du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	64
<b>Tableau V-1</b> : Quelques propriétés du bleu de méthylène.....	71
<b>Tableau V-2</b> : Point isoélectrique de la bentonite et le charbon actif.....	77
<b>Tableau VI-1</b> : Constantes caractéristiques des deux modèles : pseudo premier ordre et pseudo second ordre.....	88
<b>Tableau VI-2</b> : différents paramètres de l'isotherme de Freundlich.....	93

## Liste des Figures

<b>Figure III-1</b> : Les différentes étapes de l'adsorption.....	40
<b>Figure III-2</b> : Classification des isothermes selon B.E.T.....	44
<b>Figure III-3</b> : Représentation schématique des différents types de pores.....	47
<b>Figure III-4</b> : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	48
<b>Figure III-5</b> : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	50
<b>Figure III - 6</b> : Domaines d'utilisation des bentonites.....	53
<b>Figure IV-1</b> : Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989.....	59
<b>Figure IV-2</b> : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.....	61
<b>FigureIV-3</b> : Caractéristiques du radical HO <sup>•</sup> .....	68
<b>Figure V-1</b> : Structure du bleu de méthylène.....	71
<b>FigureV-2</b> : Influence de pH sur l'absorbance des solutions de BM a différents pH.....	74
<b>Figure V-3</b> : Détermination du point zéro charge de la bentonite.....	76
<b>Figure V-4</b> : Détermination du point zéro charge du charbon actif.....	76
<b>Figure VI-1</b> : Effet de l'agitation sur la capacité d'adsorption de BM sur la bentonite.....	80
<b>Figure VI-2</b> : Effet du pH sur l'adsorption sur bentonite. ....	81
<b>Figure VI-3</b> : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur CA.....	81
<b>Figure VI-4</b> : Evolution de la capacité d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de bentonite.....	83
<b>Figure VI-5</b> : Influence de la quantité de charbon sur l'efficacité de l'adsorption.....	83
<b>Figure VI-6</b> : Evolution de la concentration résiduelle du colorant de la phase aqueuse en fonction de la masse de charbon actif.....	84
<b>Figure VI-7</b> : Evolution de la capacité d'adsorption de la bentonite en fonction du temps.....	85
<b>Figure VI-8</b> : Evolution de la capacité d'adsorption du CA en fonction du temps.....	85
<b>Figure VI-9</b> : Application du modèle cinétique de Pseudo premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite.....	86
<b>Figure VI-10</b> : Application du modèle cinétique de Pseudo premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.....	87

<b>Figure VI-11</b> : Application du modèle cinétique de Pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite.....	87
<b>Figure VI-12</b> : Application du modèle cinétique de Pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.....	88
<b>Figure VI-13</b> : Variation de la capacité d'adsorption de la bentonite en fonction de la concentration du BM.....	89
<b>Figure VI-14</b> : evolution de la capacité d'adsorption du CA en fonction de la concentration du BM.....	90
<b>Figure VI-15</b> : Linéarisation des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite.).....	91
<b>Figure VI-16</b> : Linéarisation des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.....	91
<b>Figure VI-17</b> : Linéarisation des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite.....	92
<b>Figure VI-18</b> : Linéarisation des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.....	92
<b>Figure VI-19</b> : Rendement d'élimination du BM en fonction des différents rapports massiques (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / BM).....	94
<b>Figure VI-20</b> : Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction des rapports massique pendant 48h.....	95
<b>Figure VI-21</b> : Histogramme montrant le rendement d'oxydation du BM en fonction du pH.....	96
<b>Figure VI-22</b> : Tracé du rendement d'élimination du BM par l'action combiné de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et de la bentonite en fonction des différents rapports massiques).....	97
<b>Figure VI-23</b> : Rendement d'élimination du BM en fonction des différents rapports massiques (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / BM) pour un temps de contact de 1h.....	98

## Abréviations

**BM** : Bleu de méthylène.

**C** : La concentration du soluté.

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat.

**C<sub>i</sub>** : concentration initiale du soluté.

**C<sub>f</sub>** : Concentration finale du soluté.

**CA** : Charbon Actif.

**CAG** : Charon actif en grain.

**CAP** : Charbon actif en poudre.

**C<sub>e</sub>** : Concentration du substrat à l'équilibre.

**CEC** : Capacité d'échange cationique.

**C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat à l'instant « t ».

**DBO<sub>5</sub>** : Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours.

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène.

**DO** : Absorbance ou densité optique.

**ε** : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (L /mole.cm).

**ENH** : Electrode normale d'hydrogène

**I** : Intensité du faisceau émergent de la solution.

**I.U.P.A.C**: International Union of Pure and Applied Chemistry.

**I<sub>0</sub>** : Intensité du faisceau incident.

**k<sub>1</sub>** : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**k<sub>2</sub>** : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre (g/mg min).

**k<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich (L/g).

**K<sub>L</sub>** : Constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (mg/L).

**L** : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

**m** : Masse du support.

**pH** : Potentiel hydrogène.

**POA** : Procédés d'Oxydation Avancée.

**PZC** : Point isoélectrique (point zéro charge).

**Q** : Capacité d'adsorption du substrat.

**Q<sub>e</sub>** : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

**Q<sub>m</sub>** : Quantité maximum d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant.

**Q<sub>t</sub>** : Capacité d'adsorption à l'instant t.

**T-O** : Empilement de Feuillelet Tétraédrique- Octaédrique.

**T-OT** : Empilement de Feuillelet Tétraédrique- Octaédrique- Tétraédrique.

**T-O-T-O** : Empilement de Feuillelet Tétraédrique- Octaédrique- Tétraédrique- Octaédrique.

**US** : Ultrason.

**UV** : Ultra-Violet.

**V** : Volume de la solution.

## **Introduction générale**

## Introduction générale

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, l'industrie textile, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [*Sauer .G .T., 2002 ; Daneshvar N., 2003 ; Ben Boughzala Oualid, 2011*].

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années.

Plusieurs techniques de dépollution sont développées, les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [*Dali-Youcef Z, 2006*].

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation catalytique. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques. [*Boughzala Oualid, 2011*]

L'élimination des colorants par l'oxydation chimique au peroxyde d'hydrogène est un procédé qui s'avère intéressant du fait qu'il s'agit d'un oxydant propre, ne produisant pas d'intermédiaires ou de produits dangereux. Cependant, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène seul ne donne pas de bons rendements d'élimination. C'est la raison pour laquelle, nous avons essayé de catalyser cette oxydation par un matériau adsorbant tel que la bentonite.

Le présent manuscrit est composé d'une partie bibliographique et une partie expérimentale.

La partie bibliographique est composée de quatre chapitres suivants :



Le chapitre I est une synthèse sur les colorants, leur utilisation, classification et enfin leur toxicité.

Le chapitre II présente une revue de la littérature sur les différents procédés utilisés pour l'élimination des colorants en milieux aqueux.

Le chapitre III décrit et définit en détails l'adsorption physique, l'adsorption chimique, la cinétique d'adsorption en phase liquide, les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption et les modèles mathématiques appliqués en mode statique.

Le chapitre IV présente un état de l'art concernant l'élimination des colorants par les procédés d'oxydation particulièrement par le peroxyde d'hydrogène.

La partie expérimentale est composée de deux chapitres:

Le chapitre V présente le matériel et les méthodes utilisées dans les différentes expériences utilisées dans le cadre de ce travail.

Le chapitre VI traite les essais d'adsorption et d'oxydation d'un composé organique (bleu de méthylène) en mode discontinu (batch) et l'influence des différents paramètres à savoir la dose d'adsorbant, le temps de contact, le pH, la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption ainsi que la description des différents modèles utilisés pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Et à la fin conclusion générale et perspectives.

## **Chapitre I:**

### **Les colorants dans l'industrie de textile**

## I-1-Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de la vie quotidienne, à savoir décors corporels, céramiques mésopotamiennes, etc.

Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels [Revue des sciences de l'eau.2011].

Les premiers colorants découverts étaient d'origine minérale «terres colorées», ensuite sont apparus d'autres provenant des fibres végétales et animales.

Les premières techniques de teinture semblent avoir été élaborées il y a plusieurs millénaires et perfectionnées par les Egyptiens qui utilisaient la gaude, la garance, l'indigo (végétal), le kermès et la pourpre (animal).

Cependant, les colorants employés n'étaient qu'une quinzaine et étaient tous d'origine naturelle, jusqu'au jour où le chimiste anglais William Henry Perkin en 1856, lors d'une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauvéine ».

Cette découverte a marqué le début du règne des colorants synthétiques (appelés à l'époque colorants dérivés de la houille) qui ont presque complètement supplantés les colorants naturels, au début du 20ème siècle [Fues .D.2003].

Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [Ben Mansour H.2009]. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Les colorants sont employés dans pratiquement tous les domaines : ils sont utilisés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres

d'imprimerie, des vernis et comme additifs, pour colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.) [*Revue des sciences de l'eau.2011*].

## **I-2 Généralités sur les colorants**

Un colorant est une substance chimique qui, mis en contact "de manière appropriée "avec un support, se fixe sur ce dernier et lui communique de la couleur de façon durable [*Z. SALEM, 1984*].

En général, ce sont des composés organiques insaturés et/ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochromes.

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées.

L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption [*Barthe W. 2012*].

Le tableau (I-1) donne le classement des groupements chromophores et auxochromes.

**Tableau I-1 :** Groupe chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [Capon .M.1999].

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

### I-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. [Belegald .J.2012]

### I-4 Classification des colorants

Environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement différents sont dénombrés, répertoriés et classés dans le *ColourIndex* sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple CI AcidYellow 1).

Il existe plusieurs classifications des colorants synthétiques à savoir :

- Classification technologique
- Classification technique
- Classification selon la constitution chimique
- Classification tinctoriale

#### **I-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 ...). 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 "

#### **I-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 [Dore .M.1989]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

##### ***I-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.

### ***I-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) [G. Simont.1982]. 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 [Griffiths .J.1984].

La production totale mondiale de colorants est estimée à 800 millions tonnes/an [Griffiths .J.1991].

### **I-4-3 Classification selon la constitution chimique :**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [Guivarch E.2010].

On distingue :

1. Les colorants azoïques :
2. Les colorants anthraquinoniques :
3. Les colorants indigoïdes :
4. Colorants au soufre : [Stolte .M.2001].
5. Les phtalocyanines :
6. Les colorants nitrés et nitrosés :

### **I-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. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

**I-4-4-1 Les colorants acides ou anioniques :**

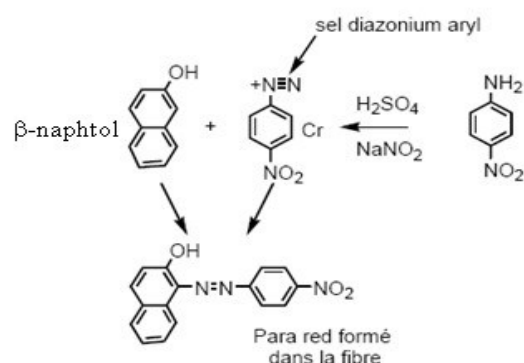
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons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

**I-4-4-2 Les colorants basiques ou cationiques :**

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

**I-4-4-3 Les colorants développés ou azoïques insolubles :**

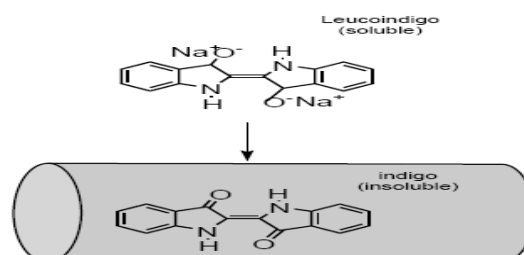
Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une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





**I-4-4-4 Les colorants de cuve :**

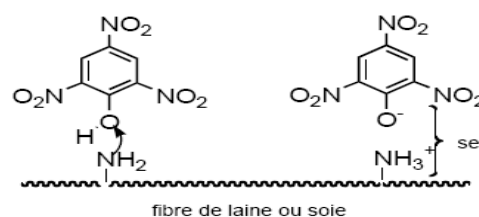
Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés,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

**I-4-4-5 Les colorants réactifs :**

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

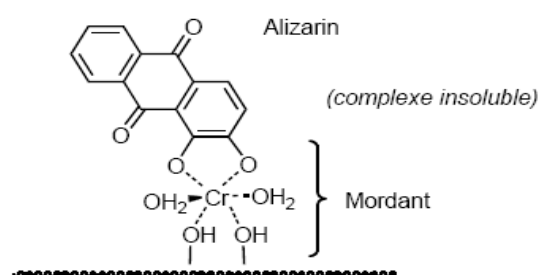
**I-4-4-6 Les colorants directs :**

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



**I-4-4-7 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.

**I-4-4-8 Les colorants dispersés :**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

**I-5 Toxicité des colorants :****I-5-1 Introduction**

Les rejets liquides industriels peuvent transporter une importante pollution organique toxique. Ils peuvent être aussi colorés. Cette coloration est due à des colloïdes (pigments, sulfures) ou à des substances dissoutes (dérivés nitrés par exemple) [DELPORTE, 2007]. Cette matière organique peut causer l'eutrophisation et la sous-oxygénation. Les colorants diminuent la pénétration des rayons solaires, inhibant ainsi la photosynthèse pour les plantes aquatiques.

Les colorants textiles constituent un problème environnemental croissant.

Environ 15% de toute la production mondiale des colorants se retrouve dans les effluents industriels liquides [Houas et al. 2001].

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

**I-5-2 Aspect toxicologique des colorants :****I-5-2-1 Toxicité sur la santé humaine :**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [Abouzaid .A.2001]. En effet, des chercheurs [Desoille .H.1987] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [Abouzaid .A.2001].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [Desoille .H.1987]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [Desoille .H.1987]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [Bliefert .C.2004].

D'autres recherches [Hansser .L.1984] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [Norseth .T.1981]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [ Desoille H.1987]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [Desoille .H.1987].

#### ***I-5-2-2 Toxicité sur les milieux aquatiques:***

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [Bringmann .G.1959].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/L, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [. Bringmann .G.1959].
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO<sub>5</sub> et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [Poots .V.J.P.1978].

### ***I-5-2-3 Toxicité du bleu de méthylène***

Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, est l'un des colorants les plus répandus. Il a été découvert par Caro en 1878. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone [Barka, 2008].

Le bleu de méthylène a une grande solubilité dans l'eau de l'ordre de 40 g/L [Sabnis 2010]. Il est largement utilisé en histologie, en bactériologie et en thérapeutique comme antiseptique local. Le bleu de méthylène est également employé dans la teinture des matériaux en cuir et textiles [Quevauvilliers 2009; Malachova et al. 2013].

La présence du bleu de méthylène peut provoquer des effets indésirables sur la santé humaine. Ces effets comprennent des lésions oculaires, des problèmes respiratoires, la méthémoglobinémie. Il est d'une toxicité importante pour les plantes aquatiques, les crustacés et les poissons [Wainwright et al. 1999].

## **I-6 Conclusion**

Le problème de la pollution par les polluants organiques attire l'attention mondiale en raison de ces effets néfastes sur l'environnement et en particulier sur la santé humaine.

Des techniques de traitement des eaux contenant ces substances organiques seront abordées en chapitre II.

## **Chapitre II :**

### **Traitement des eaux de l'industrie textile**

---

## II-1 Introduction

Les rejets liquides industriels peuvent transporter une importante pollution organique toxique. Ils peuvent être aussi colorés. Cette coloration est due à des colloïdes (pigments, sulfures) ou à des substances dissoutes (dérivés nitrés ou matières organiques) [DELPORTE, 2007]. Cette matière organique peut causer l'eutrophisation, la diminution en taux d'oxygène, les colorants diminuent la pénétration des rayons solaires, inhibant ainsi la photosynthèse.

La pollution des eaux par les colorants est liée directement à leurs utilisation pour des fins industriels, l'évolution de l'industrie des colorants a été historiquement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858 [Langhals, 2004]; Aujourd'hui il y a plus de 100.000 colorants, la production annuelle mondiale en colorants est de l'ordre de 700.000 tons [Kyzas et al. 2013].

Les colorants textiles constituent un des plus grands groupes de composés organiques qui représentent un danger environnemental croissant. Environ 15 % de toute la production mondiale des colorants est perdue lors des procédés de teinture, il est alors libérés dans les effluents liquides [Houas et al. 2001].

Ils provoquent souvent des problèmes écologiques sérieux à cause de leurs couleurs profondes, actuellement la réglementation exige le prétraitement des rejets colorés avant de contacter le milieu récepteur.

## II-2 Industrie de textile

Le terme industrie textile (du latin texere, tisser) s'appliquait à l'origine au tissage d'étoffes à partir de fibres, mais il recouvre aujourd'hui toute une série d'autres procédés tels que le tricotage, le tuftage (ou touffetage) et le feutrage. Ce terme s'étend même à la fabrication de filés ou de non-tissés à partir de fibres naturelles ou synthétiques, ainsi qu'au finissage et à la teinture des étoffes.

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

- a) **Activité mécanique:** Elle regroupe les opérations de filature et de tissage.
- b) **Finition textile (ou ennoblissement) :** Elle regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts.

De nos jours, les préoccupations de l'industrie textile au sujet de l'environnement se font de plus en plus entendre en particulier sur l'utilisation de certains produits chimiques lors de la fabrication des textiles. Ces derniers se présentent sous la forme suivante :

### 1. Les vapeurs et les substances chimiques

Les principaux problèmes d'environnement créés par les usines textiles sont imputables aux substances toxiques libérées dans l'air et dans les eaux de rejet. Outre la toxicité éventuelle des substances, les odeurs désagréables posent souvent problème, notamment lorsque des ateliers de teinture et d'impression sont situés à proximité de zones résidentielles. Les gaz dégagés par les systèmes de ventilation peuvent contenir des vapeurs de solvants, du formaldéhyde, des hydrocarbures, du sulfure d'hydrogène et des composés métalliques.

### 2. Les colorants

La contamination des eaux usées par les colorants non fixés pose un problème d'environnement grave, non seulement en raison des risques potentiels pour la santé de l'être humain et des animaux, mais aussi en raison de la forte visibilité des colorations produites. Dans les opérations de teinture ordinaire, on peut obtenir une fixation de plus de 90%, mais ce taux tombe à 60%, voire moins, lorsqu'on se sert de colorants réactifs. En d'autres termes, plus d'un tiers de la teinture passe dans les eaux usées lors du dégommage du tissu imprimé, sans compter les quantités de colorants non fixés dues au lavage des cadres, des pochoirs et des tambours.

### II-3 Pollution par le bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, est un colorant répandu découvert par Caro en 1878. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone [Barka 2008].

Son nom selon l'IUPAC est le Chlorure de bis-(Diméthylamino)-3,7 Phenazathionium, on peut trouver certains synonymes courants tels que le Chlorure des méthylthioninium, le basic blue 9. Le N° de CAS du bleu de méthylène est : 61-73-4, sa formule brute est  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , ainsi que sa masse molaire est de l'ordre de :  $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$  [Sabnis 2010].

Le bleu de méthylène a une grande solubilité dans l'eau de l'ordre de 40 g/l eau [Sabnis 2010], il est largement utilisé en histologie et en bactériologie, et en thérapeutique comme antiseptique local (badigeonnage de la gorge) et antiseptique urinaire. Le bleu de méthylène est également

employé dans la teinture des matériaux en cuir et textiles. [Quevauvilliers 2009; Malachova et al. 2013]

La présence du bleu de méthylène peut provoquer des effets indésirables sur la santé humaine, ces effets comprennent des lésions oculaires, des problèmes respiratoires, la méthémoglobinémie, pour les autres êtres vivants, il est d'une toxicité importante pour les plantes aquatiques, les crustacés et les poissons [Wainwright et al. 1999].

#### **II-4 Exigences réglementaires concernant les rejets liquides**

Dans le cas de rejets au milieu naturel, les exigences réglementaires de plus en plus poussées contraignent les industriels à mettre en œuvre des dispositifs d'épuration de plus en plus sophistiqués et de plus en plus coûteux. Le décret exécutif Algérien n° 09-209 du 17 Joumada Ethania 1430 correspondant au 11 juin 2009 précise les nouvelles dispositions en matière de rejets pour les installations classées soumises à autorisation.

Pour la matière organique, la DBO<sub>5</sub> limite est de 500 mg/L, ainsi la DCO est de 1 g/L. Le pH des effluents industriels doit être compris entre 5,5 et 8,5. [JORADP, 2009]

#### **II-5 Traitement des eaux usées chargées en colorants**

Il existe plusieurs méthodes pour l'élimination des colorants, et particulièrement le bleu de méthylène.

##### **II-5-1 Oxydation catalytique**

L'élimination du bleu de méthylène par oxydation est largement répandue, pour accélérer le processus d'oxydation, un catalyseur chimique est nécessaire, parfois une catalyse photolytique est nécessaire, l'objectif de l'oxydation est de transformer le bleu de méthylène en produits plus simples, tels que les sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

[Zhang et al. 2011b] ont réalisés l'oxydation catalytique du bleu de méthylène avec le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en présence d'oxyde de manganèse comme catalyseur, ils ont constaté un taux d'abattement de 90%, pour une concentration initiale de 30 mg/l de bleu de méthylène dans un pH neutre, le temps de contact nécessaire pour l'opération est de 40 minutes.

Le dioxyde de titane a été utilisé avec succès en combinaison des rayons ultraviolets pour la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène, les fibres de charbon actif ont été utilisées comme support d'oxydation. Les résultats de cette montrent que 20 min est suffisante pour la



dégradation totale du bleu de méthylène avec 85 mg/l de concentration initiale [Yuan et al. 2005].

### II-5-2 Extraction

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire [COTE 1998]. L'extraction peut représenter une alternative efficace pour l'élimination du bleu de méthylène.

[Muthuraman et al. 2009] ont étudiés l'élimination et la récupération du bleu de méthylène à partir d'un effluent industriel avec l'extraction sélective à l'acide benzoïque, plus de 99% du bleu de méthylène a été récupérée durant les premières 15 minutes, avec les conditions opératoires, concentration initiale en bleu de méthylène 50 mg/l, concentration en acide benzoïque de  $2,9 \cdot 10^{-2}$  M et un pH de 12,5.

### II-5-3 Adsorption

L'adsorption est largement utilisé pour la rétention des colorants, en particulier le bleu de méthylène, le tableau II-1 regroupe les différents adsorbants utilisés pour l'élimination du bleu de méthylène.

**Tableau II-1** : Les différents adsorbants utilisés pour l'élimination du bleu de méthylène.

Adsorbant	C <sub>0</sub> en bleu de méthylène (mg/l)	pH optimal	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)	Référence
La poussière de marbre	180	10	16.36	[Hamed et al. 2014]
La plantes monocotylédones ( <i>Typha angustata</i> )	50	5.2	8.1	[Saif Ur Rehman & Han 2012]
Charbon actif	20	7	2.57	[Ghaedi et al. 2014]
	100	6	16	[Karagoz et al. 2008]
Le champignon inactif ( <i>Aspergillus fumigatus</i> )	25	7	125	[Abdallah & Taha 2012]

Selon le tableau II-1, une panoplie d'adsorbants peut être efficace pour le traitement du bleu de méthylène, pour le choix de l'adsorbant adéquat, deux paramètres sont déterminants, le coût de préparation de l'adsorbant et sa capacité de rétention du colorant.

L'accumulation du produit adsorbé sur la surface d'un solide est due à un certain nombre d'interactions avec les groupes fonctionnels existants sur la surface de l'adsorbant. Ces interactions varient d'un adsorbant à un autre et dépend de plusieurs paramètres comme le pH du milieu, la concentration du produit adsorbé et la présence d'autres produits dans le milieu. Parmi ces interactions : L'échange d'ions, la complexation, la coordination, les interactions électrostatiques, les interactions acido-basiques, la liaison hydrogène, les interactions hydrophobes et la précipitation [Crini. 2005]. La décontamination par adsorption des eaux polluées peut être réalisée par la combinaison d'un ou plusieurs de ces interactions.

Le plus grand obstacle à l'utilisation de cette technique par l'industrie est le coût élevé des matériaux adsorbants. Ce coût de la technologie d'adsorption peut être réduit si l'adsorbant est disponible à un faible coût. De nombreux adsorbants à faible coût ont été proposés tels que les déchets agricoles, les zéolites et les argiles.

#### ***II-5-3-1 Adsorption des polluants organiques par la matière lignocellulosique***

L'adsorption des polluants organiques a été également étudiée sur des adsorbants à base des matériaux lignocellulosique. Dans une étude réalisée sur une biomasse provenant de la mer (algues marines) pour l'adsorption du bleu de méthylène. Les résultats montrent que la biomasse des algues a pu éliminer 96 (%) du colorant.

Tarawou et al. 2007, ont étudié l'adsorption de rouge de méthyle sur une biomasse d'une plante aquatique appelée la Jacinthe d'eau (*Eichhornia crassipes*), ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 25 mg/g pour le rouge de méthyle.

Une étude a été faite par Elizalde- Gonzalez et al. 2008, pour éliminer l'orange de méthyle et l'arsénite sur une biomasse d'un déchet de l'agriculture (épis de maïs). La biomasse préalablement traitée chimiquement par l'acide phosphorique a donné une efficacité d'élimination du colorant supérieure de 50 (%).

Aksu et al. 2005, ont étudié l'adsorption et la biosorption des phénols monochlorés sur la cendre et la boue activée séchée. Ils ont constaté que la boue activée donne un meilleur résultat que la cendre, les capacités d'adsorption trouvées sont 281.1 mg/g pour le o-chlorophénol et 287.2 mg/g pour le p-chlorophénol sur la boue activée, tandis que la cendre donne une capacité d'adsorption de 98.7 et 118.6 mg/g pour les adsorbats o-chlorophénol et p-chlorophénol, respectivement.

Une étude a été faite par Lata et al. 2008, pour éliminer un colorant basique sur la biomasse *Pathernium* traitée chimiquement par l'acide sulfurique à 120°C puis imprégnée dans une solution de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 18.52 mg/g pour le colorant basique.

Senthilkumaar et al. 2006, ont étudié l'adsorption du colorant rouge réactif. Ils ont trouvé des capacités d'adsorption de 181.9 mg/g et de 200 mg/g pour l'adsorption du colorant réactif sur des adsorbants issus des déchets agricoles.

Santhi et al. 2010, ont étudié l'adsorption de rouge de méthyle dans une solution aqueuse sur du charbon actif préparé à partir de la biomasse des graines de fruit *Annona Squamosa*. Les chercheurs ont constaté une efficacité d'élimination d'environ 83 (%) pour le rouge de méthyle.

Une capacité d'adsorption de 25 mg/g a été obtenue par Murugan et al. 2010, par l'utilisation d'une biomasse préparée à partir des feuilles de l'arbre manga pour l'élimination d'un colorant (Gris BL). La biomasse a été lavée avec l'eau distillée, séchée, broyée, puis utilisée dans les essais d'adsorption [Gherbia A. 2017].

Un autre déchet de l'agriculture (tige de banane) non traité a été utilisé par Hameed et al. 2008, pour l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse. La biomasse de la tige de banane a été lavée avec de l'eau pour enlever toutes les saletés et autres composés solubles dans l'eau, La biomasse a donné une capacité d'adsorption de 243.90 mg/g pour le bleu de méthylène.

Haris et al. 2010, ont utilisé la fibre du tronc de bananier traitée pour l'adsorption de rouge de méthyle. Les chercheurs ont trouvé une capacité d'adsorption de 555 mg/g pour la fibre traitée avec 5(%) de NaOH tandis que les fibres traitées par l'acétylation, l'acide stéarique et par le peroxyde donnent des capacités d'adsorption moins que l'adsorbant traité par la soude [Gherbia A. 2017].

Annadurai et al. 2002, ont utilisé la peau d'orange et de banane pour l'adsorption de l'orange de méthyle dans une solution aqueuse. La biomasse de la peau d'orange et de banane a été lavée avec de l'eau distillée puis séchée et broyée. Les capacités d'adsorption trouvées sont 21.0 mg/g et 20.5 mg/g pour la biomasse de la peau de banane et d'orange, respectivement [Gherbia A. 2017].

Les déchets de haricots (le soja) et sa cendre ont été étudiés pour l'adsorption de l'orange de méthyle, les capacités d'adsorption obtenues sont 3.6 et 16.6 mg/g pour l'orange de méthyle sur la cendre et la biomasse de haricot, respectivement [Gherbia A. 2017].

#### ***II-5-3-2 Application des matériaux dans le traitement des eaux usées***

Plusieurs matériaux minéraux ont été utilisés dans le traitement et la purification des eaux tels que le gel de silice, l'alumine activée, les oxydes de métaux, les zéolites, les nanomatériaux inorganiques et les argiles [Gherbia A. 2017].

L'alumine activée est un oxyde d'aluminium poreux a été largement utilisée pour les eaux chargées en arsenic [Gherbia A. 2017].

De nombreuses zéolithes synthétiques ont été étudiées pour le traitement des eaux contaminées. En outre, les zéolithes naturelles comme clinoptilolite ont attiré l'attention des scientifiques en raison de leur faible coût et leurs propriétés physiques pour l'élimination des métaux lourds [Gherbia A. 2017].

Perić et al. 2004, ont étudié l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  sur la zéolite naturelle (*clinoptilolite*). La *Clinoptilolite* a montré une efficacité d'adsorption plus élevée pour  $\text{Pb}^{2+}$  par rapport aux deux autres métaux lourds.

Différents types d'argiles sont abondants et disponibles. Annabi-Bergaya. 2008, a classé les minéraux argileux en trois grandes catégories en fonction de leur charge superficielle, les minéraux argileux non chargés, chargés négativement et chargés positivement [Gherbia A. 2017].

Les minéraux argileux sont largement utilisés comme adsorbants dans le traitement des eaux en raison de leurs propriétés physicochimique telles que, la capacité d'adsorption élevée, la capacité d'échange d'ions, la grande surface, la stabilité mécanique, les propriétés structurales et le faible coût. Une étude de comparaison a montré que la montmorillonite a une plus grande capacité d'adsorption que la kaolinite pour l'adsorption de certains polluants [Gherbia A. 2017].

Gupta et al. 2009, ont utilisés le pyrophyllite (phyllosilicate d'alumine, de formule chimique :  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) pour l'adsorption des métaux lourds ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) en solution aqueuse. Ils ont rapporté que l'adsorption des métaux lourds suit un mécanisme d'échange d'ions en raison de l'existence de la charge négative sur la structure de la pyrophyllite et un mécanisme de complexation due à l'interaction avec les groupes de surface. Ces deux mécanismes dépendants de nombreux facteurs telles que, la température, la concentration de l'adsorbat, l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que la surface intérieure et extérieure de l'adsorbant [Gherbia A. 2017].

Kaya et al. 2005, ont étudié l'adsorption de zinc sur la bentonite en solution aqueuse, ils ont rapporté que l'acidification du milieu (pour un pH inférieur à 4) peut conduire à une mauvaise adsorption, pour un pH entre 4 et 7 le mécanisme d'adsorption des ions de zinc est l'échange d'ions, ainsi que la bentonite traité par la soude est le meilleur adsorbant par rapport à la bentonite brute.

La modification de la surface des minéraux argileux a reçu une attention car elle permet la création des nouveaux matériaux et des nouvelles applications. Il y a eu plusieurs tentatives pour améliorer les propriétés de qualité et d'adsorption des argiles en les modifiant par des techniques différentes. Les argiles et les minéraux argileux peuvent être modifiés par plusieurs voies, y compris l'adsorption, l'échange d'ions avec des cations minéraux et les cations organiques, la liaison des groupes organiques et inorganiques, le greffage de composés organiques d'anions, la réaction avec les acides [Gherbia A. 2017].

#### **II-5-4 Autres techniques d'élimination des polluants organiques**

Plusieurs nouvelles technologies ont été appliquées afin de réduire ou éliminer les polluants organiques comme les chlorophénols et les colorants tels que les procédés biologiques, les méthodes membranaires et l'oxydation chimique [Gherbia A. 2017].

L'oxydation biologique est applicable aux matières organiques biodégradables, mais la conversion est très lente en cas de composés organiques chlorés [Gherbia A. 2017]. Le traitement catalytique est un processus prometteur pour les composés organiques chlorés dangereux pouvant les convertir en produits réutilisables et moins toxiques [Gherbia A. 2017]. D'autres méthodes sont applicables comme l'osmose inverse, l'échange d'ions, la co-précipitation et l'adsorption sur charbon actif [Gherbia A. 2017].

Les colorants modernes sont très stables, ce qui rend les méthodes classiques de traitement physico-chimiques et biologiques inefficaces. Les procédés classiques utilisés pour l'élimination des colorants dans l'eau sont la coagulation et la floculation, l'électro-flottation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, la destruction électrochimique, l'irradiation et l'ozonation [Gherbia A. 2017].

L'osmose inverse est capable d'éliminer la plupart des polluants organiques.

Les composés organochlorés sont difficiles à brûler et libèrent des gaz chlorés indésirables et toxiques. Les processus biologiques nécessitent le contrôle des conditions de croissance des micro-organismes et ne peuvent pas toujours être pratique [Gherbia A. 2017].

L'adsorption sur des adsorbants solides s'est révélée être une technique de traitement très efficace et son fonctionnement est simple pour les contaminants dissous dans les eaux [Gherbia A. 2017].

## II-6 Conclusion

En conclusion, il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux usées, le choix d'une méthode est basé sur le rapport performance/coût d'investissement. Les performances peuvent contenir un volet techniques et un autre environnemental. L'adsorption représente une alternative efficace et génère moins de sous-produits toxiques, pratiquement on peut trouver une dizaine de support d'adsorption, la surface spécifique et le coût de fabrication de l'adsorbant sont les paramètres clés pour la sélection, les supports biologiques représentent des bon candidats, d'une part de leurs coût négligeable, d'autre part de leurs efficacités acceptable dans la fixation des éléments métalliques et/ou de la matière organiques dissoute. L'inconvénient est la faible efficacité et la vitesse lente lors du traitement des produits organiques.

Une combinaison entre l'adsorption et l'oxydation peut constituer une alternative pour le traitement des eaux usées, ces méthodes offrent un traitement efficace, simple et génèrent des produits moins toxiques.

**Chapitre III :**  
**Adsorption**

### III-1 Introduction

La contamination des ressources en eau, principalement en termes de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et inorganique d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. La contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité des eaux, un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été développés.

La finalité du traitement est essentiellement la protection du milieu naturel, c'est-à-dire l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet, autant qu'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel. C'est dans ce contexte qu'on a développé des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution que les procédés d'oxydation avancée (POA).

L'adsorption sur de nouveaux matériaux tel que les argiles a connu une grande révolution dans le domaine de décontamination des eaux polluées par les colorants ;

### III-2 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 l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [Montgomery .Y.J.M, 1985]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [Weber .W.J. Jr, 1991]. L'adsorption est spontanée et provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

#### III-2-2 Types d'adsorption

Selon la nature des forces entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (ou physisorption) [R. Calvet et al 1980 ; N. Senesi, 1989 ; K. Noll, V.Gouranis, W.Hou, 1992].
- Adsorption chimique (ou chimisorption) [Calvet .R et al,1980 ; Young . Maridasoug .D.M, D, 1982 ; Aipea, 1996].



Le tableau III-1 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**Tableau III-1:** Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [Millot G, 1964]

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
<i>Types de liaison</i>	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
<i>Température de processus</i>	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<i>Liaison entre soluté-solide</i>	Physique	Chimique
<i>Individualité des molécules</i>	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
<i>Désorption</i>	Facile	Difficile
<i>Cinétique</i>	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
<i>Energies de liaison</i>	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
<i>Etat de surface</i>	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

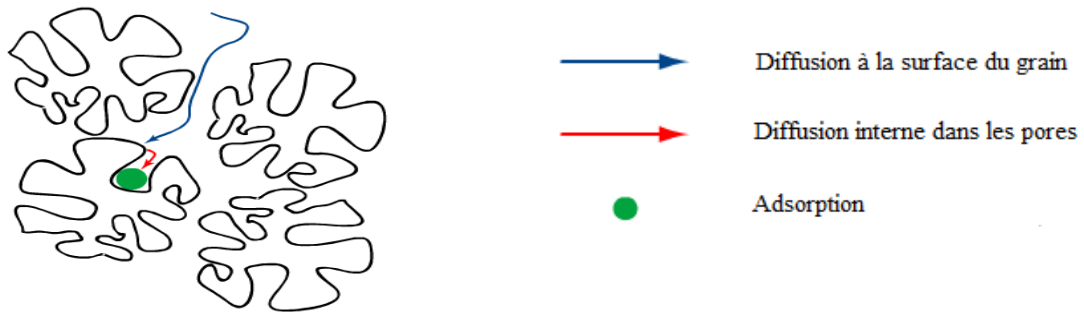
### III-2-3 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un processus largement répandu pour l'élimination d'un colorant et qui a une large applicabilité dans le traitement des eaux résiduaires [M.D.G. de Luna, 2013 ; Yu .L, Luo .Y-M 2014].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective des polluants par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. Ce transfert se fait en plusieurs étapes (Figure III-1):

- Diffusion à la surface du grain (Diffusion externe)

- Diffusion interne dans les pores (diffusion interne)
- Adsorption



**Figure III-1** : Les différentes étapes de l'adsorption [Gatumel .C, . Berthiaux .H, Cavet .R, 2008]

#### III-2-4 Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être exprimée par la relation (III-1):

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad \text{(III-1)}$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

$C_0$  : Concentration initiale du substrat (mg/L) à  $t = 0$ .

$C_t$  : Concentration du substrat (mg/L) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

m : Masse du support (g).

V : Volume de la solution (L)

### **III-2-5 Facteurs influençant l'adsorption**

Certains paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous citons en l'occurrence:

#### ***III-2-5-1 Température***

Selon qu'elle soit physique ou chimique, l'adsorption peut être endothermique ou exothermique. Ainsi l'influence de la température sur l'adsorption peut être positive ou négative. Dans le cas de la physisorption où généralement le milieu est exothermique, l'élévation de la température diminue la capacité d'adsorption. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise alors l'adsorption [*Silva .J.P, Sousa .S, Rodrigues .J, Antunes .H, 2004*].

#### ***III-2-5-2 Nature de l'adsorbant***

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir. Les adsorbants doivent être poreux et sous forme de particules de faible diamètre qui leurs confèrent une bonne activité spécifique.

#### ***III-2-5-3 Nature de l'adsorbat***

D'après la règle de LUNDELIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [*Tchobanoglous .G, Murton. F, Stensel. H.D, 2002*].

#### ***III-2-5-4 Surface spécifique***

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. Cette dernière, ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption et peut être augmentée par un broyage de la masse solide [*Masschelein .W.J, 1996*].

#### ***III-2-5-5 pH***

Le pH a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption [*Masschelein .W.J, 1996*].

#### ***III-2-5-6 Polarité***

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol...) est importante avec les adsorbants hydrophobes

(charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [Naib .N, 2006].

### III-2-6 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut fournir plusieurs informations concernant le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A cet effet, la littérature rapporte un certains nombres de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Les principaux modèles sont [Anser .Y, 2016]:

#### III-2-6-1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé, dans ce modèle, que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $Q_e$ , et la quantité  $Q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [Lagergren .S, 1898].

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{(III-2)}$$

Où

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>)

$Q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

$Q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation (III-2) donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad \text{(III-3)}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la constante de vitesse peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction de t [ Lagergren S, 1898].

#### III-2-6-2 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Il suggère l'existence d'une chimisorption [Kannan .N, 2001].

Ce modèle est représenté par la formule (III-4) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III-4})$$

Où

$k_2$  : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre (g/mg min)

L'intégration de l'équation (III-4) donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \left( \frac{1}{Q_e^2 k_2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e} \quad (\text{III-5})$$

La quantité adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la constante de vitesse peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de  $\frac{1}{Q_t}$  en fonction de  $\frac{1}{t}$

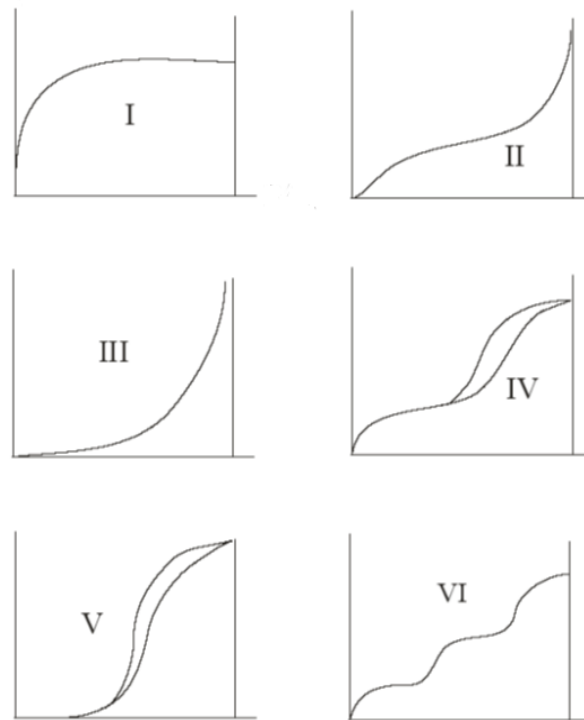
[*HO .Y.S, McKay. G, 1998*].

### III-2-7 Isothermes d'adsorption

#### III-2-7-1 Introduction

Les isothermes d'adsorption sont des représentations graphiques des résultats expérimentaux à une température donnée, reliant la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption, [Morel. R, 1989]. L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET) [*Brunauer S. Emmet P.H and Teller E, 1938*]. La plupart des isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées à la phase liquide. Selon leur allure, les isothermes peuvent être classées en six types (Figure III-2) :



**Figure III-2** : Classification des isothermes selon B.E.T

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant dont les plus importantes sont les suivantes [Naib .N, 2006] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de pallier sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono, polymoléculaire) ;

Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche.

Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.

Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

### ***III-2-7-2 Modélisation des isothermes d'adsorption***

L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer les isothermes d'adsorption. A cet effet, plusieurs lois ont été proposées, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois les plus utilisées, celle de **Langmuir** et celle de **Freundlich**.

#### ***III-2-7-2-1 Isotherme de Langmuir***

En 1916 Irving Langmuir [*Langmuir L, 1918*] a édité une nouvelle isotherme qui porte son nom. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface.

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).
- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule,

Pour une température donnée, la quantité adsorbée  $Q_e$  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  $K_L$  par l'équation (III-6) :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(III-6)}$$

Où

$Q_m$  : est la quantité maximum d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire (mg/g). [*Hiemenz .P.C, 1986*].

$K_L$  : est la constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (mg/L), elle est sa valeur est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide.

La linéarisation de l'équation (III-6) en traçant  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  donne une droite de la pente  $1/(k_L Q_m)$ , et l'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$  :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \frac{1}{C_e} \quad \text{(III-7)}$$

### III-2-7-2-2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich [FREUNDLICH .H, 1926], est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption.

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées (Elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche).

L'expression de Freundlich est donnée par l'équation (III-8)

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(III-8)}$$

Où

$Q_e$  : est la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

$C_e$  : est la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L),

$k_F$  est la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant, et  $1/n$  est le facteur d'hétérogénéité (n lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement) [Stumm W et Morgan .J.J, 1981]. Ces derniers sont caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat.

La forme linéaire de l'équation (III-8) est :



### III-3 Matériaux adsorbants

#### III-3-1 Introduction

Les matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Nous allons citer deux types de matériaux : les charbons actifs et les argiles en particulier les bentonites.

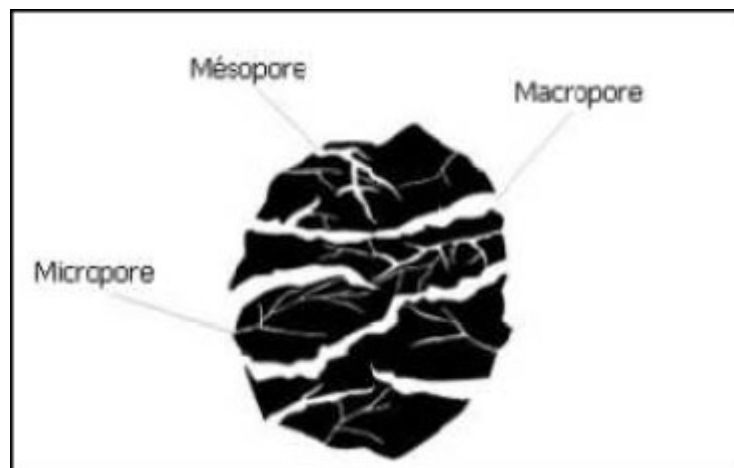
#### III-3-2 Propriétés des adsorbants

##### III-3-2-1 Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Ce volume poreux, en  $\text{cm}^3/\text{g}$ , est une caractéristique de la porosité ouverte (Figure III-3).

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

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



**Figure III-3 :** Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne de l'adsorbant. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores

déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [Krou .N. J, 2010].

### III-3-2 Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure III-4). [C.C. Manole, 2007].

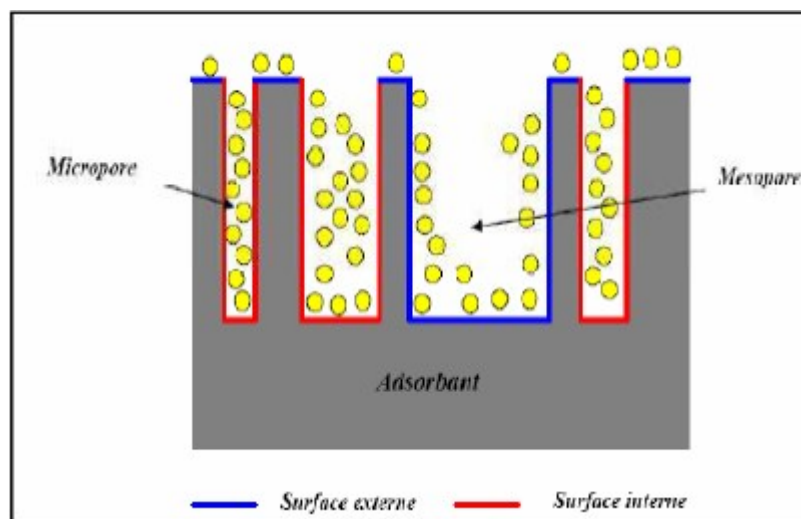


Figure III-4 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

### III-3-3 Les argiles

#### III-3-3-1 Introduction

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement de faible coût en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux par l'utilisation des matériaux naturels tels que les argiles qui sont caractérisés par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, une large disponibilité dans la nature et ils sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques. [Robert. M, 1996, Eslingere. et Peaver, 1988]

Les argiles sont largement utilisées dans les différents domaines, du fait de leurs multiples propriétés.

### ***III-3-3-2 Structure et propriétés chimiques des argiles***

Les particules d'argile résultent de la décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. Ce sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) appartenant à la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets) plus ou moins hydratés sous forme de fines particules (inférieur à 2  $\mu\text{m}$ ).

Les caractéristiques et propriétés générales des argiles sont les suivantes :

- Très grande surface spécifique [*Viallis.Terrisse. H, 2000*] (somme des surfaces externes et internes), les argiles développant les plus grandes surfaces spécifiques auront des propriétés de sorption importantes, d'où leur implication fréquente dans les études des sols (700-800  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la montmorillonite).
- Possibilité d'insertion dans les espaces interfoliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité parfois importante.
- La présence de charges électriques [*Viallis.Terrisse. H, 2000*] va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables).

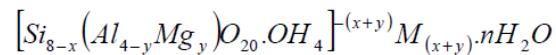
### ***III-3-3-3 Classification des argiles***

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles [*Grim, R.E 1968*]. Deux grandes classes sont définies : [*Caillère S, 1982*]

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

### ***III-3-3-4 La montmorillonite***

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). [*Le Pluart L, 2002*]  
La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut être écrite : [*Duaufour P, 1977*]



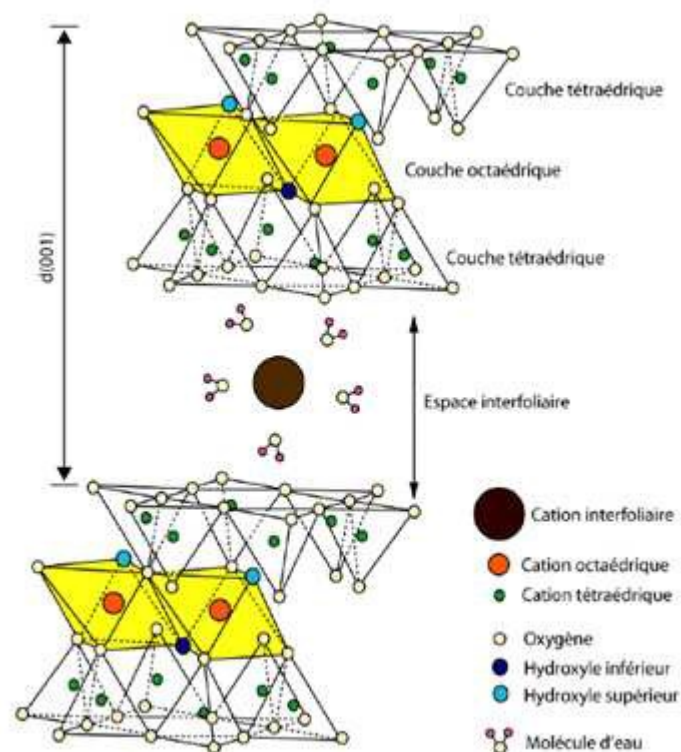
Le complexe entre crochets indique : la macro anion qui compose le feuillet.

$\text{M}_{(x+y)}$ : Est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$y/8$ : Est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

$x/4$ : Est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

La représentation schématique de la structure d'une montmorillonite est donnée par la Figure III-5.



**Figure III-5** : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [Alain Meunier, 2002]

La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et de surface spécifique de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>/g...

### ***III-3-3-5 Les bentonites***

La bentonite est un matériau naturel très diversifié dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont largement utilisées dans l'industrie.

Ce sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites

La bentonite est une argile dotée de propriétés de surface (affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électro-positifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes des bentonites d'origines diverses ont fait l'objet de nombreuses études [Bougdah .N, 2007].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie Ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [Abdelouahab C. 1987].

#### **III-3-3-5-1 Origine de la bentonite**

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite ; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite [Bougdah .N, 2007]. et de surface spécifique (montmorillonite de Maghnia) de 90m<sup>2</sup>/g.

#### **III-3-3-5-2 Caractérisation de la bentonite**

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

### **III-3-3-5-3 La bentonite naturelle**

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption ;
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation [Bougdah .N, 2007].

### **III-3-3-5-4 Utilisation des bentonites dans le traitement des eaux**

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie).

Elles ont de ce fait de larges applications (figure IV-6) toujours plus nombreuses et dans différents domaines.

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Mais elle est également utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutiques et dans le traitement des eaux polluées, notamment celles contenant des colorants.

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

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

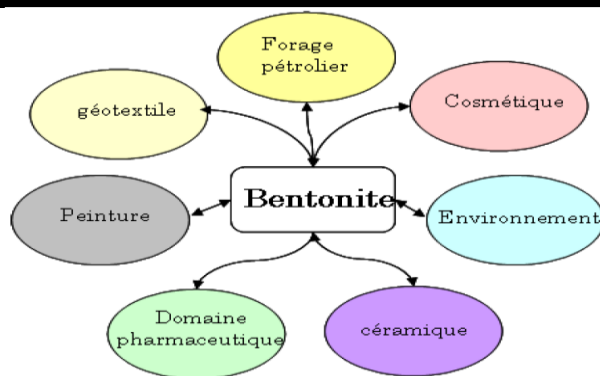


Figure IV - 6 : Domaines d'utilisation des bentonites.

### III-3-4 Le charbon actif

#### III-3-4-1 Généralités

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [Bansal .R.C, 1988] notamment dans les domaines de la purification de l'eau et de l'air.

Ils sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons. [Lamri .N, 2010].

La surface spécifique des charbons actifs est bien développée, elle est en générale supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/g, ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption. Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité. [Madani .M, 2014].

Les charbons actifs peuvent être obtenus sous formes de poudre (CAP) ou de grain (CAG). La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sur des critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs (matériaux de départ) pour la préparation de charbons actifs [Joseph .O, 2009].

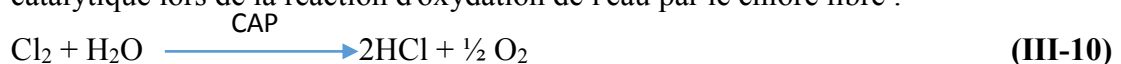
Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes :

- **Carbonisation** : La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [Slokar .Y.M, 1998].
- **Activation** : L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [R. Malik, 2007]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [Syna .N, 2003, R. Malik, 2007].

#### III-3-4-2 Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [Madani .M, 2014].

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur. Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.



**III-4 Conclusion**

L'élaboration de ce chapitre, nous a permis, d'une part, d'étudier le procédé d'adsorption d'une façon générale et d'autre part, les propriétés remarquables des argiles et du charbon actif et leurs utilisations comme moyen d'épuration des eaux usées urbaines et industrielles.

## **Chapitre IV :**

### **Oxydation**

### IV-1 Introduction

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques. Cependant, ils sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [Sauer .T, 2002 ; Daneshvar N, 2003 ; Boughzala Oualid, 2011].

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie, sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi le recours à de nouvelles techniques qui permettraient une minéralisation totale de ces polluants toxiques pour l'homme et l'environnement est devenu nécessaire. Dans ce cadre, de nouveaux procédés font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, en l'occurrence les procédés d'oxydation qui peuvent être utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- Les procédés classiques d'oxydation chimique
- Les procédés d'oxydation avancée.

### IV-2 Procédés classiques d'oxydation chimique

Les procédés classiques d'oxydation sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. [Khenchelaoui, 2012]

Les oxydants les plus forts connus sont le  $\text{XeF}$  ( $E^\circ = 3.4 \text{ V/ESH}$ ) et éventuellement le  $\text{H}_4\text{RnO}_6$ , mais ces oxydants n'ont pas un intérêt commercial pour le traitement de l'eau en raison de leur extrême réactivité et une toxicité dans leurs formes réduites. Aussi les oxydants à base d'halogène ne sont pas acceptables en tant qu'oxydant, parce qu'ils ont la possibilité de former des organo-halogénés comme par exemple les trihalométhanes, composés très nocifs. Les oxydants à base de métaux, comme l'ion permanganate ( $\text{MnO}_4^-$ ) et également l'ion bichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ne sont pas souhaitables non plus.

Les oxydants puissants basés sur l'oxygène sans halogène et sans métal sont attractifs pour les traitements des eaux parce qu'ils répondent à certains critères techniques:

- Simples à manipuler,
- non corrosifs pour les équipements ;
- N'induisent pas de pollution secondaire. [Guivarch, 2004]

Ces principaux agents oxydants sont [Khenchelaoui, 2012]:

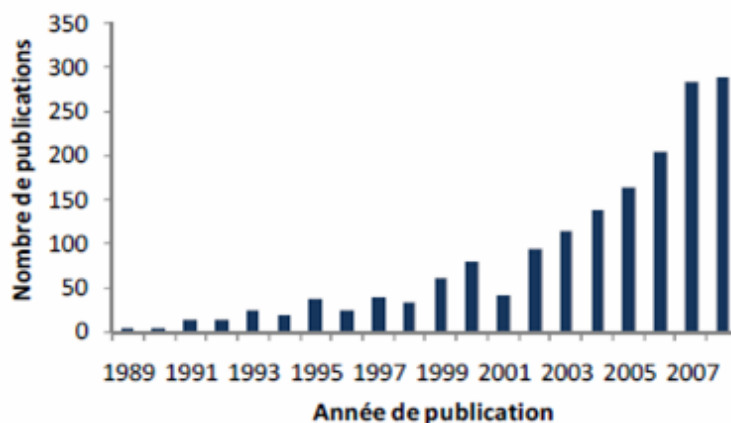
- $\text{Cl}_2$  : Il représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l’ozone ;
- $\text{O}_2$  : Il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- $\text{H}_2\text{O}_2$  : Il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés, et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- $\text{O}_3$ : C'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée. [Khenchelaoui, 2012]

### IV-3 Procédés d'oxydation avancée

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux, dans des conditions de pression et de température ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [Glaze, W D, 1987].

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement qui peuvent être appliqués aussi bien pour les effluents liquides que gazeux. Elles font partie de la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Ces techniques ont connu une évolution fulgurante au cours de ces 20 dernières années comme le montre la Figure IV-1.



**Figure IV-1** : Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989 [6].

Elles visent à minéraliser totalement les polluants organiques en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et matières inorganiques, elles constituent donc une solution complète pour l'élimination de la pollution aqueuse sans mener à la création de composés secondaires difficilement éliminables par la suite à l'instar des procédés physico chimiques (séparation ou transfert de matière). De plus, ces techniques offrent la possibilité de travailler à des conditions ambiantes de température et de pression.

Les PAO reposent tous sur le même principe de base: la formation in situ de radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  qui possèdent un pouvoir oxydant nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels comme le montre le tableau IV-1. De plus ils présentent des avantages par rapport aux autres oxydants utilisés dans le traitement des eaux

**Tableau IV-1** : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques

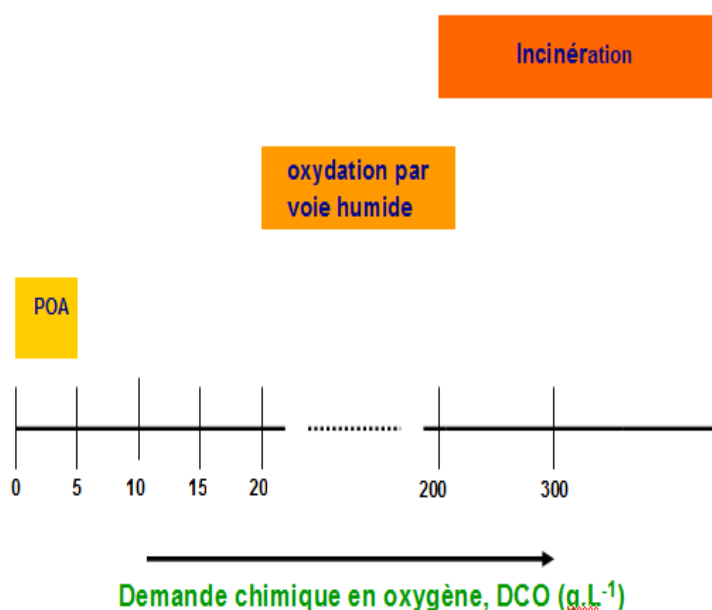
Oxydant	Pouvoir oxydant, $E^\circ$ (V/ENH)
$\text{F}_2$	3.03
$\text{OH}\cdot$	2.80
$\text{O}\cdot$	2.42
$\text{O}_3$	2.07
$\text{H}_2\text{O}_2$ (milieu acide)	1.78
$\text{H}_2\text{O}$	1.70
$\text{Cl}_2$	1.36
$\text{O}_2$	1.23

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles, l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau IV-2 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

**Tableau IV-2** : Classification des Procédés d'oxydation avancé.

<b>Photochimiques</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	O <sub>3</sub> /UV
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV (Photo-Fenton)
	UV/TiO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV
	O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV
	UV/US (ultrasons)
	H <sub>2</sub> O/UV
<b>Non-Photochimiques</b>	O <sub>3</sub> à pH élevé (>8.5)
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /US
	O <sub>3</sub> / Charbon Actif
	O <sub>3</sub> /Catalyse
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Procédé Fenton)
	Electro-Fenton
	US
	US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Micro-ondes

Si ces techniques présentent un inconvénient, c'est sans doute le fait qu'ils soient inappropriés aux rejets avec de grandes masses polluantes ; leur usage convient surtout aux rejets avec des valeurs de DCO (demande chimique en oxygène) inférieures à 5 g/L car des valeurs supérieures à celle-ci nécessitent une consommation relativement importante de réactifs. C'est la raison pour laquelle on opte pour l'oxydation humide ou même l'incinération qui s'avèrent être plus efficaces et plus appropriés pour le traitement des eaux fortement chargées en polluants [Andreozzi .R,1999].



**Figure IV-2 :** Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [Andreozi .R.1999,].

Les procédés d'oxydation génèrent des radicaux hydroxyles qui mènent à une minéralisation complète des polluants. C'est pourquoi nous allons nous intéresser à l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène dans le but d'éliminer un colorant cationique présent dans les rejets de l'industrie textile.

## IV-4 Peroxyde d'hydrogène

### IV-4-1 Définition

Communément appelé eau oxygénée, le peroxyde d'hydrogène est le plus simple des peroxydes, aux puissantes propriétés oxydantes, qui existe naturellement chez les êtres vivants comme sous-produit de la respiration cellulaire, mais que l'on prépare industriellement pour ses applications qui n'engendrent que de l'eau après réaction : bien qu'incolore, c'est donc un produit vert pour reprendre une expression à la mode.

### IV-4-2 Historique

Le chimiste français Thénard identifie le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en 1818 à la suite d'expériences sur le peroxyde de baryum. Cette découverte est à l'origine de la première méthode industrielle de préparation du peroxyde d'hydrogène, entre 1870 et 1880.

À partir de 1910, le procédé électrolytique supplante le procédé  $\text{BaO}_2$ . Le peroxyde d'hydrogène est alors produit par électrolyse de l'acide sulfurique ou de l'hydrogénosulfate d'ammonium avec oxydation anodique, puis hydrolyse de l'acide peroxodisulfurique  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ou du peroxosulfate d'ammonium formé. L'évolution des techniques de distillation permettent de produire des solutions plus concentrées et plus stables.

Une unité de production du peroxyde d'hydrogène a été construite au début des années 1990 sur la base d'un procédé de réduction cathodique d'oxygène : le peroxyde produit est cependant d'une faible concentration (30 - 40 g/L).

Différents procédés ont été brevetés pour combiner directement  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ , notamment la synthèse en milieu aqueux sur complexes métalliques du groupe platine. [DUPERRON, 1999]

#### IV-4-3 Caractéristiques du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde est un composé chimique qui contient l'ion peroxyde ( $\text{O}_2^{2-}$ ). L'ion peroxyde consiste en une liaison simple entre deux atomes d'oxygènes:  $(\text{O}-\text{O})^{2-}$ . C'est un oxydant puissant. Le peroxyde d'hydrogène a la formule chimique  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la formule semi-développée suivante: H-O-O-H

La molécule de peroxyde d'hydrogène contient un atome d'oxygène extra en comparaison à la plus stable molécule d'eau. La liaison entre les deux atomes d'oxygènes, aussi appelée liaison peroxyde, est cassée alors que deux radicaux ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) sont formés. Ces radicaux réagissent rapidement avec d'autres substances alors que de nouveaux radicaux sont formés et qu'une chaîne de réactions a alors lieu. La solution de peroxyde d'hydrogène ressemble à de l'eau et peut être dissoute dans l'eau sans restriction. Pour de hautes concentrations, ces solutions sont irritantes et dégagent une odeur acide.

La quantité de peroxyde d'hydrogène dans la solution est exprimée en pourcentage pondéral. Pour le traitement de l'eau, des concentrations en peroxyde d'hydrogène de 30 à 50% sont couramment utilisées.



#### IV-4-4 Propriétés physiques

Le peroxyde d'hydrogène est un liquide incolore, miscible à l'eau en toutes proportions, soluble dans l'oxyde de diéthyle, insoluble dans l'éther de pétrole décomposé par de nombreux solvants organiques.

Il est généralement disponible en solutions aqueuses à des concentrations variant entre 3% et 90% en poids. Les solutions commerciales doivent être stabilisées pour éviter la décomposition catalytique du produit (voir « propriétés chimiques »). Sa masse molaire est de 34,02 g/mole.

La détermination des propriétés physiques présente des difficultés importantes en raison de la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène. Quelques caractéristiques sont indiquées dans le tableau IV-3 pour le produit et ses solutions aqueuses. [1 ; 2 ; 3 ; Budavari S, 2001 ; Kirk-othmer, 2005]

**Tableau IV-3** : Quelques propriétés du peroxyde d'hydrogène et ses solutions aqueuses.

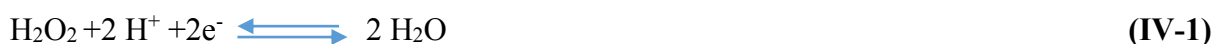
Concentration de la solution en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% en poids)	10	35	50	70	90	100
Densité à 25°C	1.03	1.13	1.19	1.28	1.39	1.44
Point d'ébullition (°C)	102	108	114	125	141	150-152 (Décomposition)

#### IV-4-5 Stabilité et propriétés chimiques

- La molécule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comporte un pont peroxyde (-O-O-) et n'est pas linéaire, les deux liaisons O-H étant dans deux plans presque perpendiculaires formant un angle de 94°. La distance O-O est 1,48°A et O-H est 1°A [Doré 1989]

Cette molécule est instable et se décompose facilement, avec libération d'oxygène : [Murillo 2004].

Les deux demi-équations électroniques d'oxydoréduction sont les suivantes :



Les équations (IV-1 et IV-2) montrent les couples d'oxydo-réduction ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) et le couple associé ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Dans l'équation (IV-2) le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un oxydant et il est réducteur dans l'équation (IV-3)

Les potentiels standards de ces couples oxydo-reducteurs sont résumés dans le tableau IV-4:

**Tableau IV-4:** Les couples oxydo-réducteurs du  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Couple (Ox/ Red)	Potential standard $E^\circ$ (mv)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1776
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	680

Le peroxyde d'hydrogène peut se dissocier en milieu aqueux en donnant  $\text{HO}_2^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  selon la réaction (IV-3) :



En milieu acide, le peroxyde d'hydrogène est un des plus puissants oxydants connus, plus puissant que le chlore, le dioxyde de chlore et le permanganate de potassium [4]. La réaction peut être violente (combustion spontanée, détonation) avec certains produits organiques (acétone, acétaldéhyde, acide formique, alcools...). Elles peuvent provoquer l'inflammation spontanée de matériaux tels que bois, paille, coton.

En milieu alcalin, il se comporte comme un réducteur, convertissant par exemple l'ion permanganate en dioxyde de manganèse.

#### IV-4-6 Réactivité du peroxyde d'hydrogène

##### IV-4-6-1 Réactivité en milieu basique :

En milieu basique, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  réagit avec un ion hydroxyde pour donner un ion perhydroxyle  $\text{OOH}^-$  selon l'équation de la réaction (IV-4) :



L'anion  $\text{OOH}^-$  formé réagit avec une autre molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en l'absence d'autres réactifs selon l'équation (IV-5) :



**IV-4-6-2 Réactivité en milieu acide**

En milieu très acide, la réaction (IV-5) est totalement déplacée vers la gauche. De plus, la solvatation des protons par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à une structure très stable ayant un caractère électrophile très marqué. Seules des molécules ayant un caractère nucléophile très forts (acides, cétones) pourront réagir avec le peroxyde dans ces conditions. [Roque 1990]

**IV-4-6-3 Réactivité en présence de catalyseur**

L'activation du peroxyde d'hydrogène est l'une des voies les plus intéressantes pour l'utilisation de ce composé en tant qu'oxydant de divers polluants notamment ceux dits récalcitrants ou résistants (non biodégradables). Elle conduit à la production d'entités radicalaire comme HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et surtout HO<sup>•</sup> dont le potentiel normal d'oxydoréduction vaut 2.80 volts [Gonçalves 2004]. cette valeur très élevée permet l'oxydation de nombreux composés organique réfractaires (par exemple les phénols) [Liou et al, 2005]. Pour activer la réaction de décomposition radicalaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, on utilise généralement les sels ou les oxydes métalliques [Maurya et al.2002 et Zazo et al.2006]. L'utilisation des catalyseurs peut également conduire à la formation de produits intermédiaires dont l'affinité est très importante vis-à-vis du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Sarla et al .2004]

Le fer Fe<sup>2+</sup> est l'un des catalyseurs les plus utilisés, il forme le couple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe appelé réactif de FENTON, il est très puissant comme oxydant, mais il est efficace surtout pour les pH acides [Feng et Le-cheng 2004 et Monlina et al.2006]

Le cuivre est aussi utilisé pour l'oxydation des matières organiques par le peroxyde d'hydrogène [Baldrian et al 2008, Caudo est al 2008]. Il a montré son efficacité pour des pH basiques. Ce qui fait de lui un catalyseur de choix quant à l'oxydation des cyanures [Sarla et al.2004]. D'autres métaux de transition peuvent faire l'objet de catalyseur comme le cadmium, le Nickel et le Cobalt [Somorjai1995]. L'utilisation de ces métaux en tant que catalyseurs homogènes dans l'oxydation des polluants peut nécessiter leur élimination à la fin du processus.

**IV-4-7 Utilisation :**

Le peroxyde d'hydrogène à 100% n'est pas disponible commercialement; c'est un puissant oxydant très réactif.

Ses propriétés sont toutefois mises en application dans la préparation d'une vaste gamme de solutions aqueuses utilisées comme [Kirk-Othmer.1999, International Labour Office.1983, Centre d'écologie.1993, France. Institut national de recherche et de sécurité.2007, Watt .B.E. Proudfoot.2004]:

- ✓ Agent de blanchiment (industries des pâtes et papier, textiles, bois, industrie alimentaire, industrie pharmaceutique et des cosmétiques, dentisterie)
- ✓ Intermédiaire de synthèse et agent d'oxydation : le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans la fabrication de nombreux produits chimiques organiques et minéraux notamment peroxyde organiques, peroxyde minéraux (principalement perborate et percarbonate de sodium), acide peracétique, plastifiants (obtenus par peroxydation de composés insaturés, par exemple à partir d'huile de soja), oxydes d'amines.....
- ✓ Désinfectant et antiseptique (industrie alimentaire et pharmaceutique)
- ✓ Agent de nettoyage (matériel électronique, minerai d'or)
- ✓ Composant de produits capillaires (coloration des cheveux, fixation de permanentes).
- ✓ Agent de traitement des eaux usées résidentielles et industrielles et de certains effluents gazeux (contrôle de la formation d'hydrogène sulfuré)
- ✓ Propulseur pour avions et fusées
- ✓ Industrie pour avions et fusées.
- ✓ Laboratoires

Il existe plusieurs qualités techniques pour les solutions commerciales :

- ✓ Qualité alimentaire (30-50%)

- ✓ Qualité électronique (la solution de 30% doit être très pure)
- ✓ Qualité cosmétique (35, 50 et 70% qui contiennent une plus forte proportion de stabilisants selon les besoins du fabricant)

#### IV-4-8 Avantage

Contrairement aux autres substances chimiques, le peroxyde d'hydrogène ne produit pas de résidus ou de gaz (il se décompose en eau et en oxygène). La sureté de son application dépend de la concentration mise en jeu, car le peroxyde d'hydrogène est complètement soluble dans l'eau.

#### IV-4-9 Inconvénients

- Le peroxyde d'hydrogène n'est pas stable.
- Du point de vu santé, le peroxyde d'hydrogène peut irriter les yeux, la peau et les membranes muqueuses, mais des effets d'une exposition chronique sur les humains ne sont pas connus. [5]

#### IV-4-10 Les radicaux hydroxyles

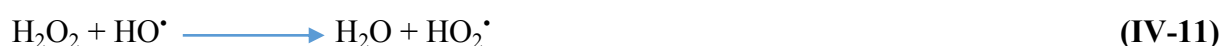
En raison de son caractère oxydant fort ( $E^\circ = 2.7 \text{ V/ESH}$ ), les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  sont responsables de l'oxydation de composés organiques, principalement, en générant par l'abstraction d'un hydrogène, des radicaux libres organiques  $\text{R}^\bullet$ , Équation (IV-6), [Sarria, 2002]. Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules organiques avec des constantes de vitesses habituellement de l'ordre  $10^6\text{-}10^9 \text{ L/mol/s}$ , [Hoigne, 1997]. Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire formant ainsi des radicaux peroxyde, (Équation (IV-7)), initiation ainsi une série de réactions de dégradation oxydative qui peut conduire à la minéralisation complète des composées organiques



Les radicaux hydroxyles en présence d'un substrat organique, peuvent suivre également une addition électrophile (Équation (IV-8)). Un mécanisme simple de transfert d'électrons est proposé, [Boosmann et al., 1998], (Équation (V-9))



Il doit également être prise en compte la recombinaison radical-radical (Équation (IV-10)) et une production des radicaux hydroperoxydes qui sont beaucoup moins réactifs et ne semblent pas contribuer à la dégradation oxydative des substrats organiques en présence d'un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (Équation (IV-11)),



En outre, le radical  $\text{HO}^\bullet$  est une espèce transitoire omniprésente dans la nature. Le transfert de ces processus naturels à des dimensions techniques industrielles nécessite des méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles « libres »  $\text{HO}^\bullet$  en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés. Le radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2^\bullet$ , sont généralement moins réactifs que le fluor, [Legrini et al, 1993], les radicaux  $\text{O}^\bullet$ , sont généralement moins réactifs que les  $\text{HO}^\bullet$ , [Djebbar et al., 2009].

Sur la Figure IV-3, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres  $\text{HO}^\bullet$ .



FigureIV-3: Caractéristiques du radical  $\text{HO}^\bullet$ .

**IV-5 Conclusion**

Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour décontaminer les eaux chargées en polluants. La plus part de ces procédés, notamment l'adsorption, ne permettent que de déplacer la pollution. Les procédés d'oxydation, quant à eux permettent une destruction totale de ces substances et ne demandent pas de procédés complémentaires. Ces procédés opèrent en générant des radicaux hydroxyles qui mènent à une minéralisation complète des polluants

**Chapitre V :**  
**Matériel et Méthodes**



## V-1 Introduction

Pendant le déroulement des différentes expériences de ce projet, plusieurs méthodes et matériel ont été utilisés. Dans ce chapitre, nous citerons les conditions opératoires des essais d'adsorption et d'oxydation du colorant BM réalisés en mode discontinu (batch) entre autre l'influence des différents paramètres tels que la dose d'adsorbant, le temps de contact, le pH, la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption ou le taux d'élimination du BM ainsi que la description des différents modèles utilisés pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

## V-2 Réactifs utilisés

L'adsorbat ou le polluant utilisé lors des expériences est le bleu de méthylène. C'est un colorant basique progressif. Il fait partie de la famille des Xanthines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Dans ce groupe, on va trouver : la thionone (ou violet de Lauth), le bleu de toluidine, le bleu de méthylène nouveau (qui est dérivé de l'éthyltoluidine, et non de la diméthylaniline comme son homonyme ; ils sont très voisins dans leur action), le violet de méthylène, l'azur de méthylène et le vert de méthylène (bleu de méthylène nitré) [2].

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. Sa structure est donnée par la figure V-1 [Zhenwang .L, 2000].

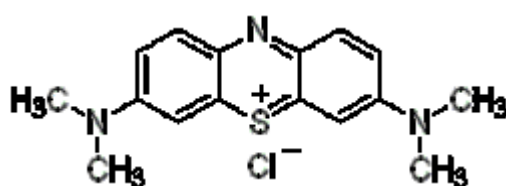


Figure V-1 : Structure du bleu de méthylène.

**Le tableau V-1 :** Quelques propriétés du bleu de méthylène.

nom en nomenclature systématique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium.
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Masse molaire	319,852 ± 0,022 g/mol
Température de fusion	180 °C

Solubilité à 20 °C	50 g·L <sup>-1</sup> eau 10 g·L <sup>-1</sup> éthanol
Etat physique	Solide
Conservation	Il se conserve au moins un an en flacon bien fermé.

Les expériences menées dans le cadre de cette étude ont nécessité aussi l'utilisation des produits suivants :

- Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50%)
- Acide sulfurique concentré
- Hydroxyde de sodium
- Permanganate de potassium 0,5 M
- Acide chlorhydrique concentré
- Charbon actif en poudre
- Bentonite Algérienne

### V-3 Démarche expérimentale :

Les expériences se sont déroulées selon les étapes suivantes :

- **Adsorption**
  - Préparation de la solution en colorant.
  - Introduction de l'adsorbant dans l'erenmeyer.
  - Mise en agitation à température ambiante.
  - Mise en centrifugation qui permet la séparation de la phase solide et liquide.
  - Analyse du surnagent par spectrophotomètre UV/Visible.
- **Oxydation**
  - Préparation de la solution en colorant.
  - Ajout d'un volume connu de peroxyde d'hydrogène (le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été dosé au préalable par la méthode de dosage par manganimétrie.)
  - Mise en agitation à température ambiante.
  - Analyse par spectrophotomètre UV/Visible.

- **Oxydation- Adsorption**

- Préparation de la solution en colorant.
- Introduction de l'adsorbant et ajout d'un volume connu de peroxyde d'hydrogène dans l'erlenmeyer.
- Mise en agitation à température ambiante.
- Centrifugation qui permet la séparation de la phase solide et liquide.
- Analyse du surnageant par spectrophotomètre UV/Visible.

## **V-4 Matériel et méthodes d'analyse**

### **V 4-1 pH-mètres :**

Les mesures de pH (plus précisément les ajustements) ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre modèle HANNA. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions tampons commerciales à pH 4,0 et 7,0.

### **V-4-2 Centrifugeuse :**

La séparation entre le solide et le liquide a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse (EZ Swing 3K) pendant 20 minutes à 30000 tr/min.

### **V-4-3 Spectrophotomètre :**

#### ***V-4-3-1 Principe***

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

$$DO = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L$$

Avec:

$I_0$  : intensité du faisceau incident,

$I$  : intensité du faisceau émergent de la solution,

$DO$  : Absorbance ou densité optique,

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (L /mole.cm),

$L$  : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

$C$  : La concentration du soluté.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

L'absorbance est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine

d'applicabilité de la méthode, déterminé par étalonnage. Il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage  $DO = f(C)$ .

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UVmini-1240 (UV-VIS SPECTROPHOTOMETER by SHIMADZU). La longueur d'onde maximale (660 nm) est obtenue directement par balayage automatique entre 400 et 800 nm.

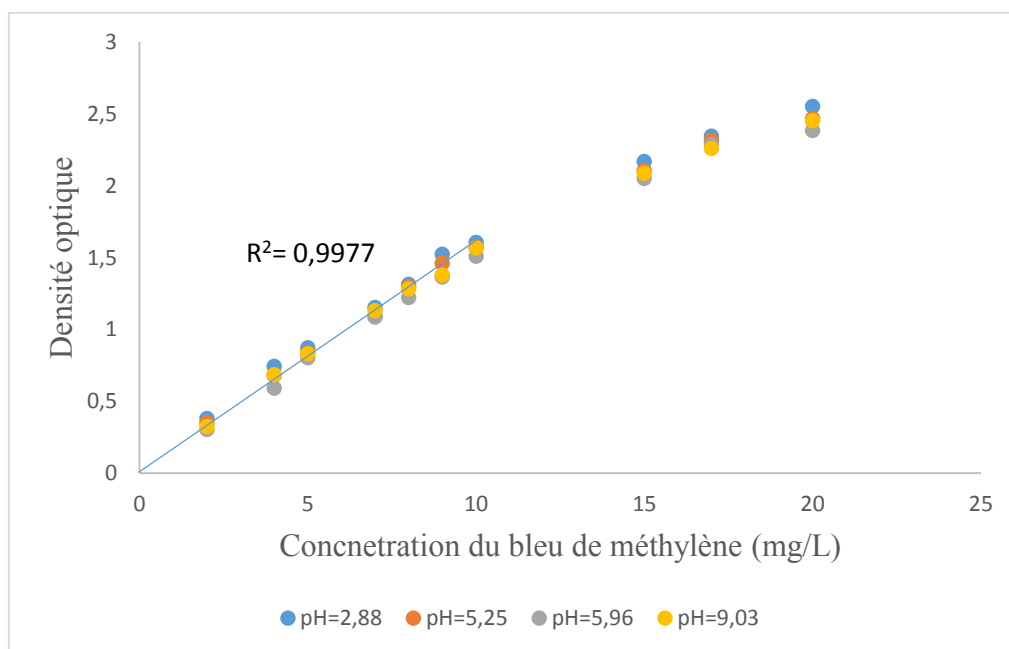
Une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique a été utilisée.

#### V-4-3-2 Courbes d'étalonnage

Afin de pouvoir déterminer la concentration des différentes solutions, il est nécessaire d'établir des courbes d'étalonnage qui consistent à porter l'absorbance en fonction de concentrations connues d'une série de solutions diluées à partir d'une solution mère de 20 mg/L de bleu de méthylène.

Le pH étant un paramètre très important qui affecte la valeur de l'absorbance du BM. L'absorbance en fonction de la concentration du BM a été étudiée à différents pH (2.88, 5.25, 5.69 et 9.03)

Les résultats de l'influence de pH sur l'absorbance sont représentés sur la figure (V-2) :



**FigureV-2** : Influence de pH sur l'absorbance des solutions de BM a différents pH.

D'après la figure V-2, nous observons que la loi de Beer Lambert est vérifiée dans la gamme de concentration comprise entre 0 mg/L et 10 mg/L quel que soit le pH du milieu. Par conséquent, le pH n'influe pas sur l'absorbance des solutions de BM pour une concentration donnée et par conséquent nous pouvons analyser le BM quel que soit son pH de la solution.

#### V-4-4 Détermination du point isoélectrique des adsorbants utilisés par titrage potentiométriques

Le point isoélectrique (PZC) de l'adsorbant est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Les propriétés d'adsorption de l'adsorbant ne dépendent pas seulement de sa porosité et de la surface spécifique, mais aussi de ses propriétés chimiques de surface. Le point zéro charge est l'une des caractéristiques les plus importantes de l'adsorbant et qui détermine sa neutralité électrique.

La présence des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  dans la solution peut changer le potentiel de charge de surface des adsorbants. Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...) qui s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de types SOH. Les réactions de protonation (V-1) et de déprotonation (V-2) peuvent être écrites sous la forme suivante : [Kallay N., 2000, Lyklema J., 1987]

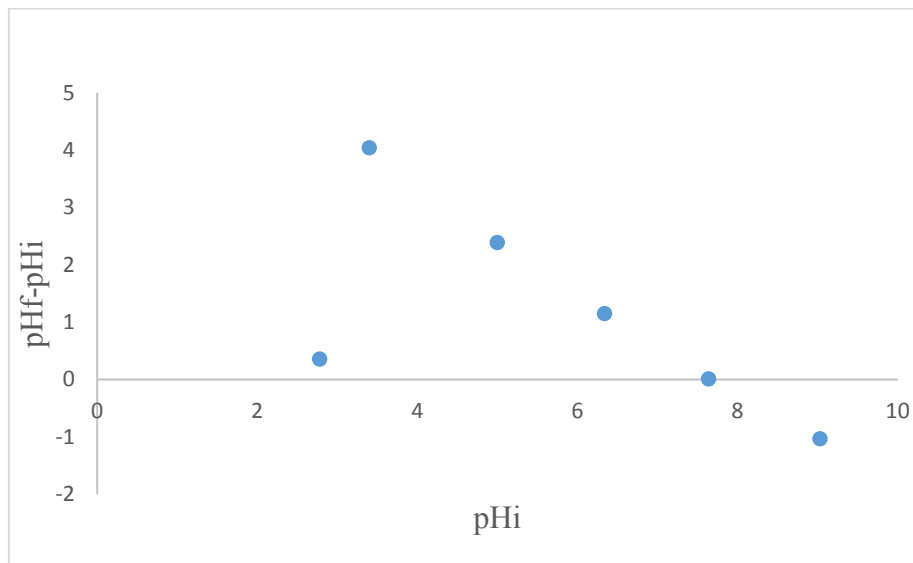


Avec X= Si/Al.

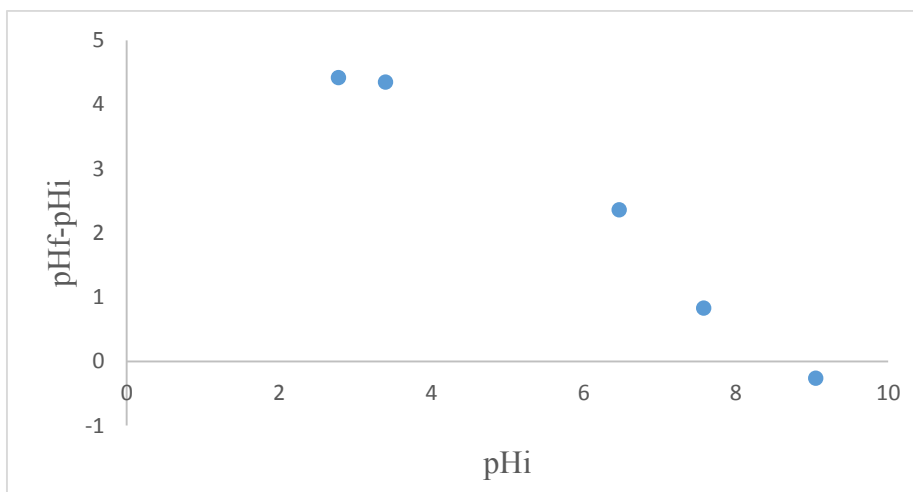
Le protocole expérimental de la détermination du PZC est le suivant :

- 0.3 g d'adsorbant sont ajoutés avec précision à 100 mL d'eau à différents pH. Le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH.
- La solution est mise sous agitation pendant 48 heures correspondant au temps d'équilibre.
- La différence entre la valeur du pH final ( $\text{pH}_f$ ) et la valeur du pH initial ( $\text{pH}_i$ ) ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) a été tracée en fonction du  $\text{pH}_i$ .
- Le point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses représente le pH du point zéro charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

La Détermination du point zéro charge pour la bentonite et le charbon actif sont donnés par les Figures (V-3) et (V-4).



**Figure V-3 :** Détermination du point zéro charge de la bentonite.



**Figure V-4 :** Détermination du point zéro charge du charbon actif.

- **Si le  $pH_f > pHi$**  (le milieu est acide) : les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $H^+$ , donc la surface acquiert une charge positive.
- **Si le  $pH_f = pHi$**  : les proportions en  $X-OH_2^+$  et  $X-O^-$  sont équivalentes. C'est le point de charge zéro, donc la surface est électriquement neutre.
- **Si le  $pH_f < pHi$**  (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  de la solution, donc la surface a une charge négative. [Koffi Léon Konan., 2006]

---

Le Tableau (V-2) regroupe les points isoélectriques de la bentonite et du charbon actif utilisés dans ce travail.

**Tableau (V-2) :** Points isoélectriques de la bentonite et du charbon actif.

<b>Adsorbant</b>	<b>Bentonite</b>	<b>Charbon actif</b>
<b>Point isoélectrique</b>	7.74	8.83

**Chapitre VI :**  
**Résultats et discussion**



### **VI-1 Introduction**

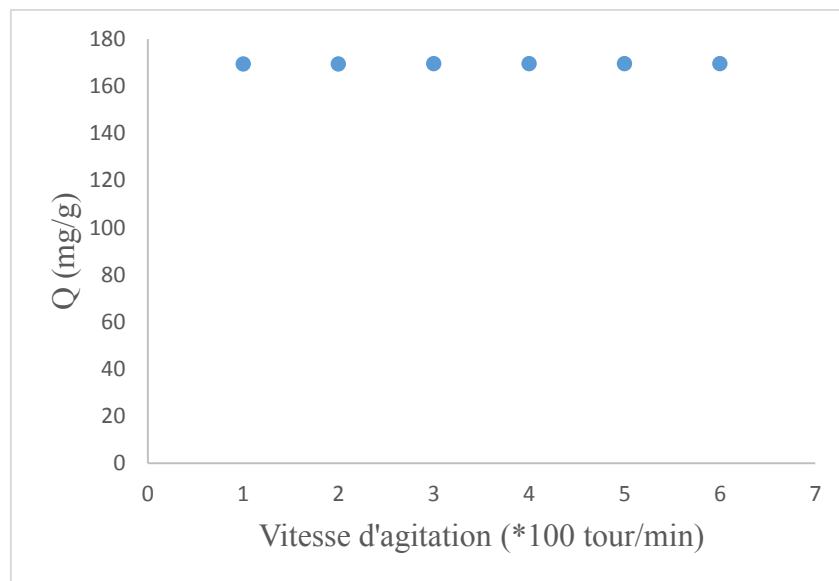
Ce chapitre décrit les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du bleu de méthylène tels que la dose d'adsorbant, le temps de contact, pH de la solution sur les différents adsorbants préparés dans un système fonctionnant en batch ainsi que l'étude de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en présence et en absence de l'adsorbant.

### **VI-2 Adsorption**

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance.

#### **VI-2-1 Effet de l'agitation sur l'adsorption sur bentonite**

L'agitation est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption puisque elle influe sur la répartition du soluté dans la solution et la vitesse de formation de la couche de transfert de matière. L'effet de la vitesse d'agitation du milieu sur la capacité d'adsorption du BM sur la bentonite a été étudié dans les conditions : Solution de BM de 500 mg/L, dose de bentonite de 3g/L, pH de 7,13 et température ambiante.



**Figure VI-1 :** Effet de l'agitation sur la capacité d'adsorption de BM sur la bentonite

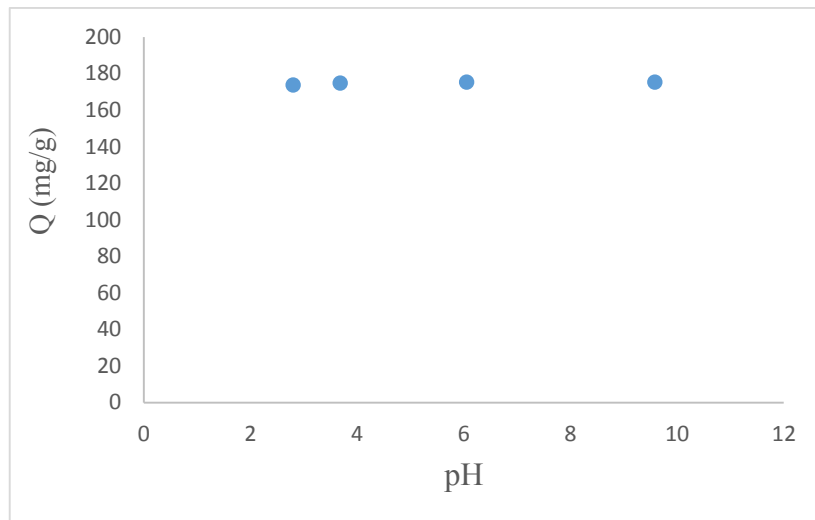
La Figure (VI-1) montre que, dans le cas de notre étude, l'agitation n'a aucun effet sur l'élimination du colorant par la bentonite.

### VI-2-2 Effet du pH

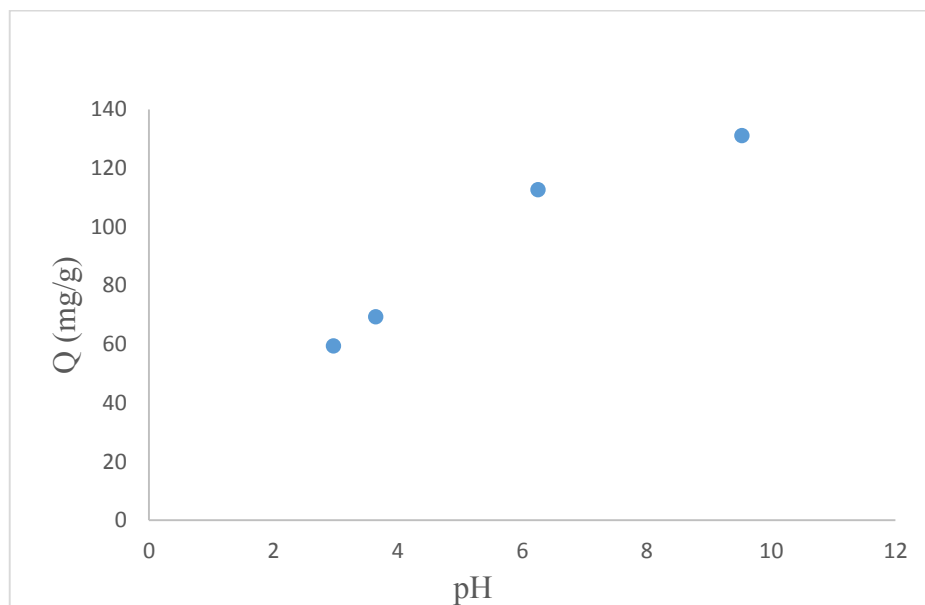
Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux. Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbat (degré d'ionisation du bleu de méthylène) et le mécanisme d'interaction entre le colorant et les différents adsorbants utilisés changent selon le pH de la solution. [Mane .V.S, 2007]

Pour mieux comprendre les études d'adsorption, il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption du bleu de méthylène.

La Figure (VI-2) et la figure (VI-3) montrent l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite et le charbon actif respectivement.



**Figure VI-2 :** Effet du pH sur l'adsorption sur bentonite.



**Figure VI-3 :** Effet du pH sur l'adsorption du BM sur CA.

Les résultats présentés sur la figure (VI-3) montrent que l'adsorption du BM sur le CA est largement affectée par le pH du milieu. La quantité de colorant adsorbée augmente avec l'augmentation du pH.

À des faibles valeurs de pH, l'adsorption est faible cela est due à la répulsion électrostatique adsorbat-adsorbant et aussi à la présence d'un excès de protons  $H^+$  qui se mettent en concurrence

avec les cations BM pour les sites d'échanges existant sur la surface du charbon actifs, ce qui se traduit par une réduction des quantités de BM adsorbées.

Pour des pH élevé, la surface de l'adsorbant charbon actif devient plus chargée négativement, cela est dû à la déprotonation des groupements chargés positivement, ce qui renforce l'attraction électrostatique entre les espèces chargées positivement et les sites négatifs du matériau. Cette augmentation de la charge globale négative entraîne une augmentation de l'adsorption des ions BM sur l'adsorbant charbon actif.

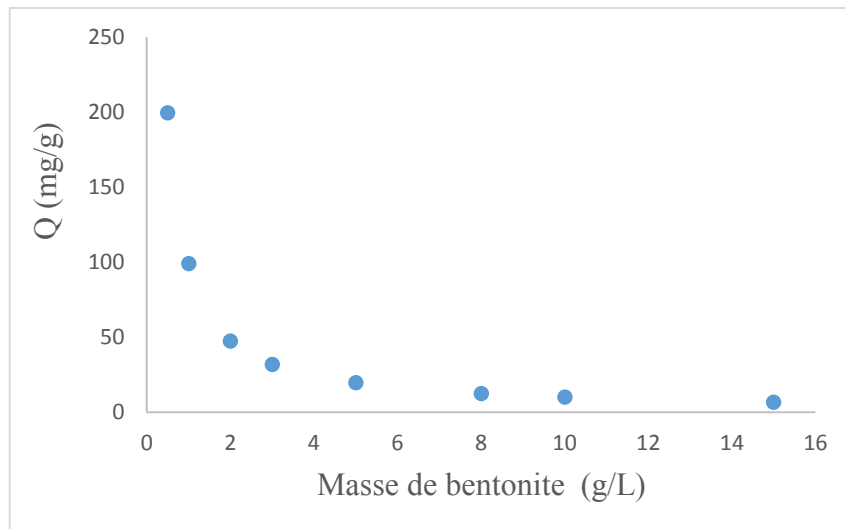
Le point isoélectrique du charbon actif étant de 8.83, la surface du CA est chargée négativement aux  $\text{pH} > 8.83$ , ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique (BM).

Nous constatons, par ailleurs, que le pH n'influe pas considérablement sur la capacité d'adsorption de la bentonite (figure (VI-2)) bien que à  $\text{pH} > 7,74$ , la charge de la bentonite est négative. Nous pensons que cela est due à la quantité et à la nature des groupements présents sur la surface de la bentonite et qui déterminent la quantité de BM adsorbée.

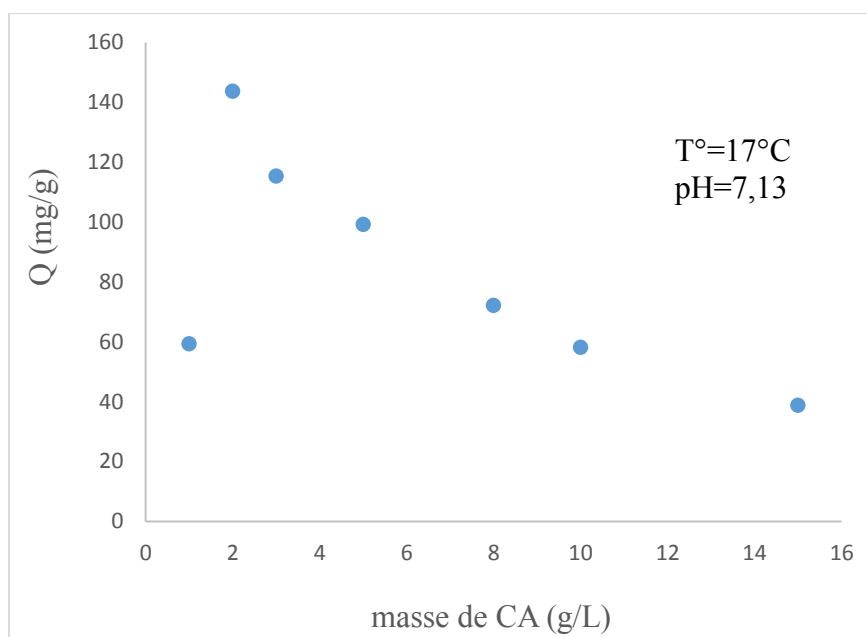
### **VI-2-3 Effet de la masse d'adsorbant**

Afin de voir l'influence de la quantité d'adsorbant sur l'efficacité de l'adsorption, les expériences ont été menées en utilisant une solution de bleu de méthylène (de 100 mg/L pour la bentonite et de 500 mg/L pour le charbon actif) à pH neutre et à température ambiante, à laquelle, différentes quantités de bentonite (0.5, 1, 2, 3, 5, 8, 10 et 15 g/L) ont été ajoutées tout en agitant pendant une heure.

Les Figures (VI-4) et (VI-5) représentent l'évolution de la capacité d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de l'adsorbant respectivement pour la bentonite et le charbon actif.

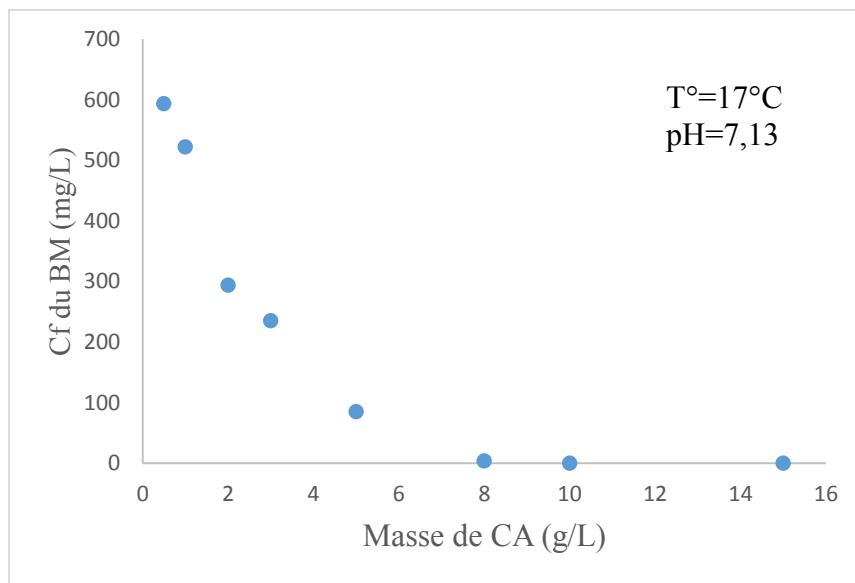


**Figure VI-4 :** Evolution de la capacité d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de bentonite.



**Figure VI-5 :** Influence de la quantité de charbon sur l'efficacité de l'adsorption.

Les figures VI-4 et VI-4 montrent que la quantité d'adsorbat a augmenté avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. Cela peut être dû à l'augmentation de la surface et du nombre de sites actifs disponibles pour la fixation du bleu de méthylène.



**Figure VI-6 :** Evolution de la concentration résiduelle du colorant de la phase aqueuse en fonction de la masse de charbon actif.

D'après la Figure VI-6, nous constatons que l'élimination du bleu de méthylène augmente en augmentant la dose de charbon actif jusqu'à atteindre une concentration résiduelle pratiquement nulle à partir d'une masse de 8g/L de charbon.

Cette efficacité revient à :

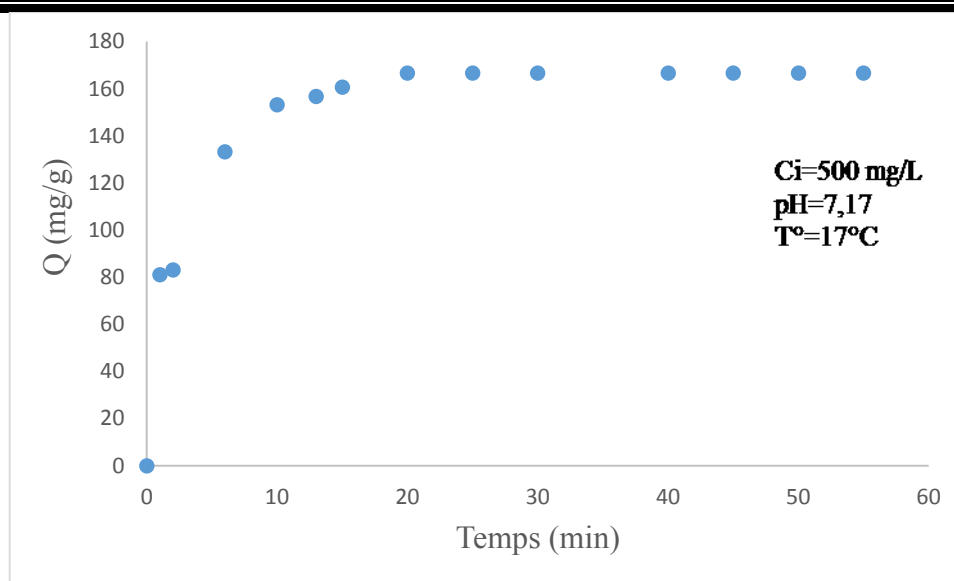
- L'importance de la surface spécifique
- Une porosité adéquate à l'élimination des matières organiques
- Des fonctions de surfaces favorables à la rétention des matières organiques

#### VI-2-4 Cinétique d'adsorption

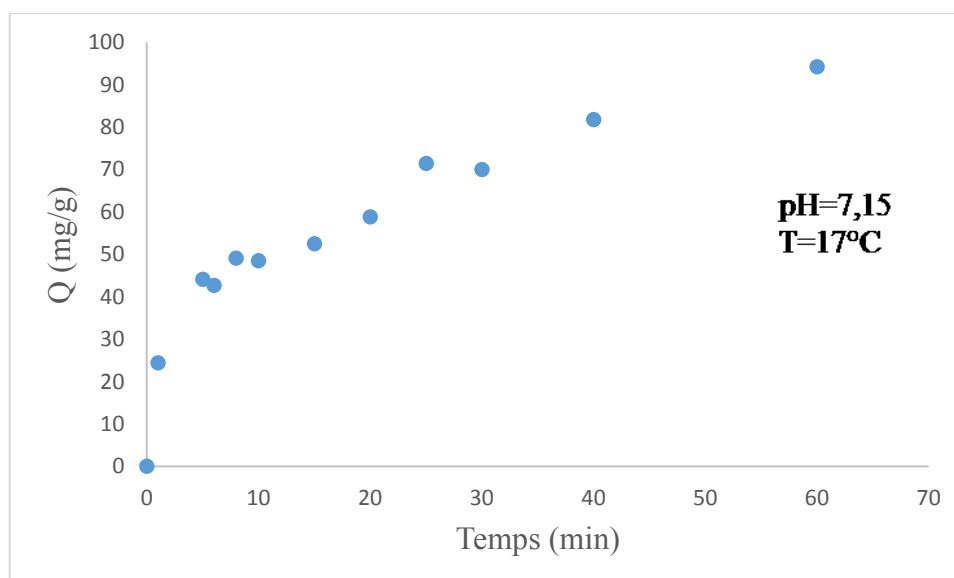
Le suivi de l'évolution du composé organique (bleu de méthylène) restant en solution au cours du temps permet de déterminer le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption.

Les expériences sont réalisées en utilisant une solution de colorant d'une concentration de 500 mg/L, à pH neutre et température ambiante. La masse d'adsorbant utilisée étant de 3 g/L, on suit l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps.

Les résultats de l'évolution de la capacité d'adsorption de la bentonite et le CA en fonction du temps sont représentés respectivement sur les figures (VI-7) et (VI-8).



**Figure VI-7 :** Evolution de la capacité d'adsorption de la bentonite en fonction du temps.



**Figure VI-8 :** Evolution de la capacité d'adsorption du CA en fonction du temps.

La Figure VI-7 montre qu'à mesure que le temps s'écoule, la quantité retenue augmente. La vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre.

Les figures VI-7 et VI-8 montrent également trois phases importantes du processus d'adsorption. Dans la première phase, la vitesse d'adsorption du bleu de méthylène a été rapide dans les 6 premières minutes pour l'adsorbant bentonite et de 8 min pour le charbon actif. Dans la deuxième phase, la vitesse de l'adsorption commence à ralentir. Dans la troisième phase,

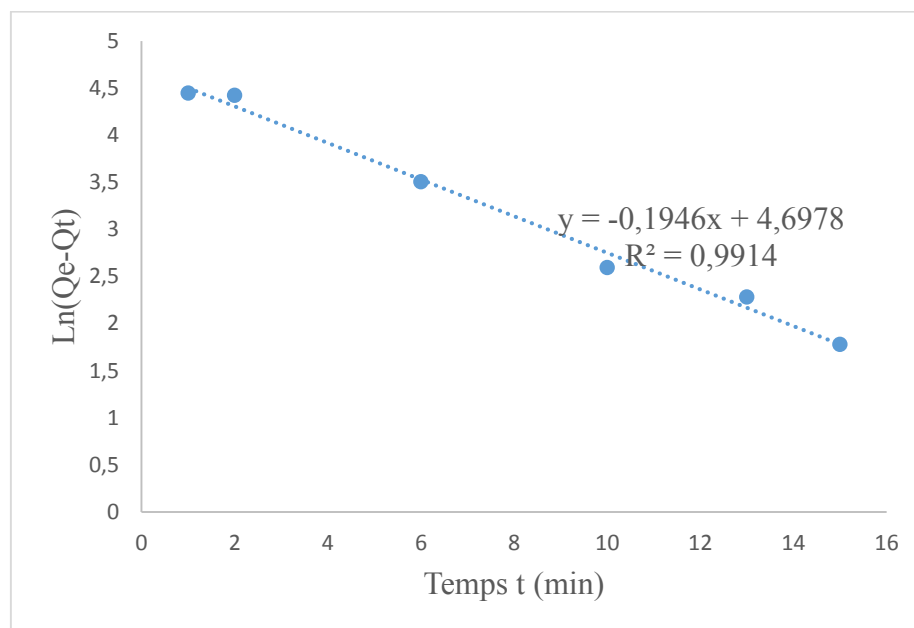
l'équilibre est atteint après environ 20 min pour la bentonite et 60 min pour le charbon actif pour enfin la capacité se stabilise autour de 166 et 96 mg/g pour les différents adsorbants bentonite et CA respectivement. Cela montre que l'adsorption sur charbon actif est plus lente que celle effectuée sur bentonite.

### VI-2-5 Ordre de cinétique d'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption.

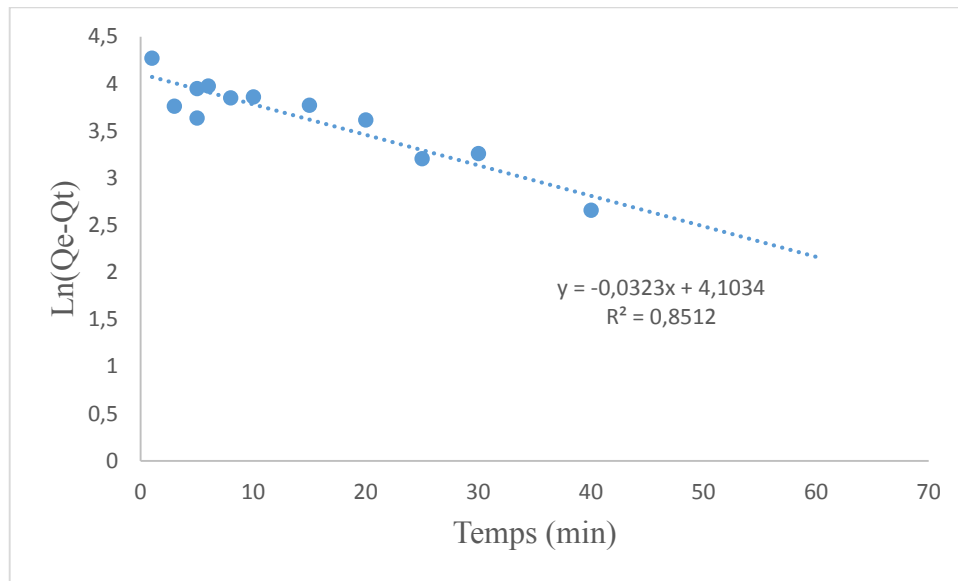
Nous avons utilisé, dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

Les figures VI-9 à VI-12 montrent la comparaison entre les modèles cinétiques à savoir les modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants bentonite et CA. Les valeurs des paramètres cinétiques des modèles cinétiques utilisés sont données dans le tableau VI-1.

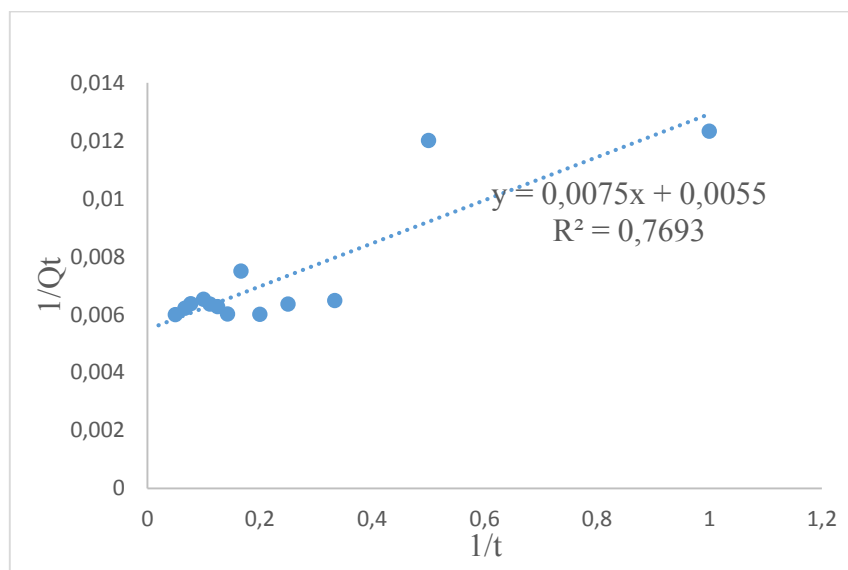


**Figure VI-9 :** Application du modèle cinétique de Pseudo premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite

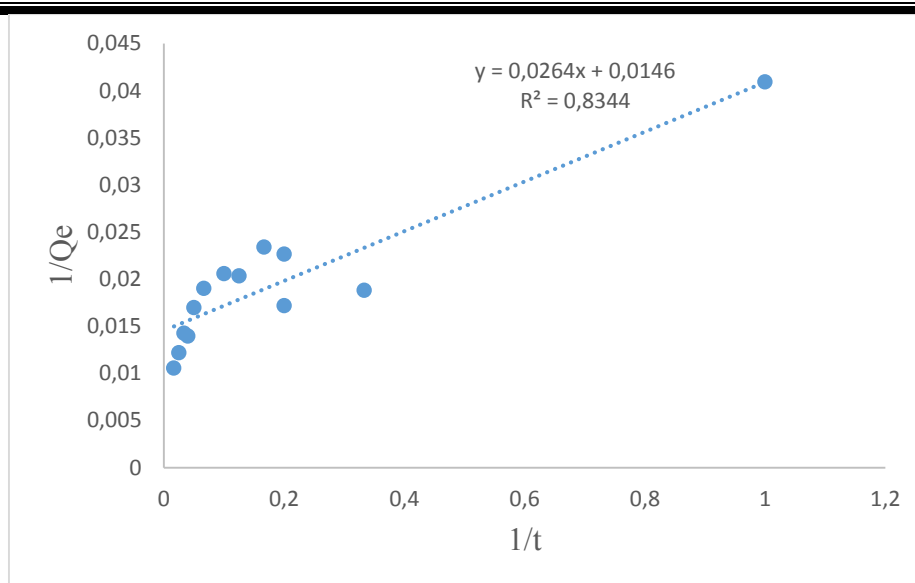




**Figure VI-10 :** Application du modèle cinétique de Pseudo premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.



**Figure VI-11 :** Application du modèle cinétique de Pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite



**Figure VI-12 :** Application du modèle cinétique de Pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA

**Tableau VI-1 :** Constantes caractéristiques des deux modèles : pseudo premier ordre et pseudo second ordre ;

	Constantes	Bentonite	Charbon actif
<b>Pseudo premier ordre</b>	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,1946	0,0323
	$R^2$	0,9914	0,8512
<b>Pseudo second ordre</b>	$k_2$ ( $\text{g/mg min}$ )	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
	$R^2$	0,7693	0,8344

La valeur du coefficient de détermination ( $R^2$ ) pour le modèle du premier ordre, pour les deux adsorbants, est plus proche à un que celui du modèle du deuxième ordre. Le modèle du premier ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du deuxième ordre.

### VI-2-6 Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable de les déterminer.

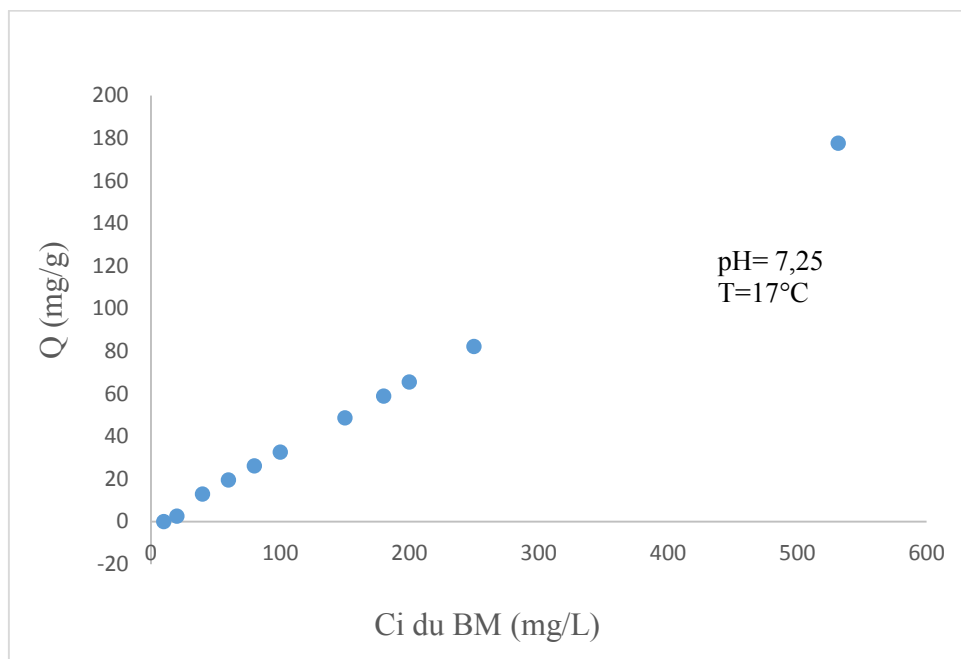
Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et

Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$  (Figures VI-13 et VI-14),

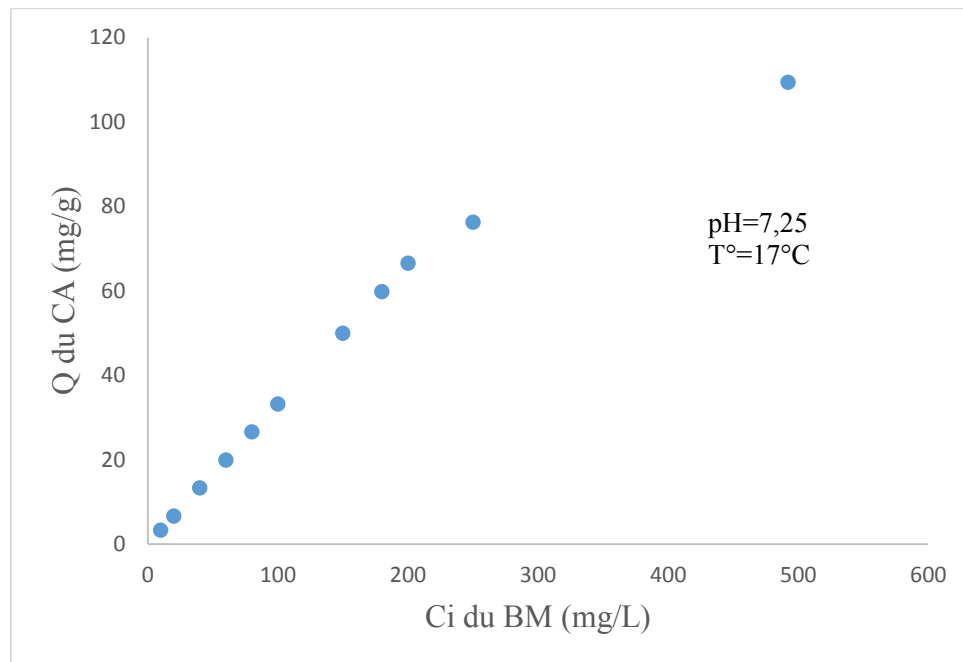
$Q_e$  étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant

Et  $C_e$  : la concentration à l'équilibre.

L'exploitation de la formule  $Q_e = f(C_e)$  sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Dans cette expérience, Nous avons travaillé avec une masse d'adsorbant de 3g/L que nous avons mis en contact avec des solutions de bleu de méthylène de différentes concentrations.



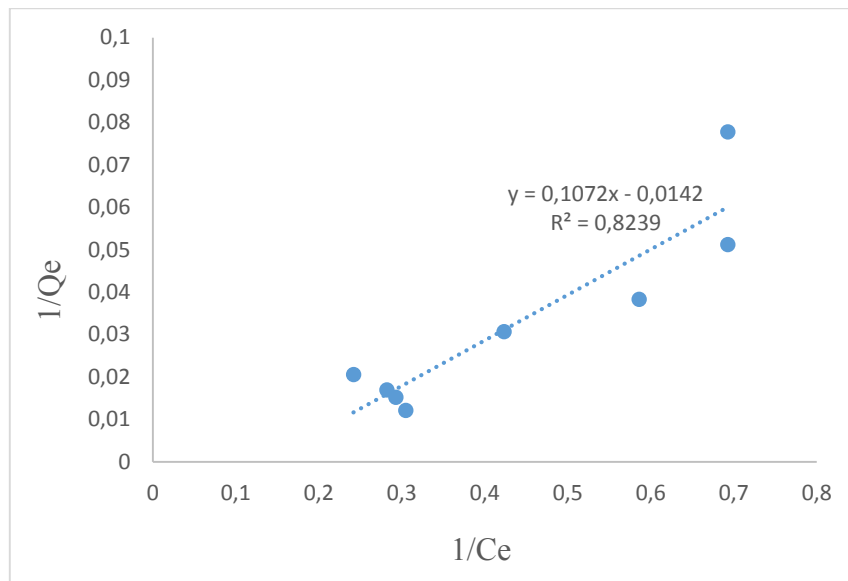
**Figure VI-13 :** Variation de la capacité d'adsorption de la bentonite en fonction de la concentration du BM.



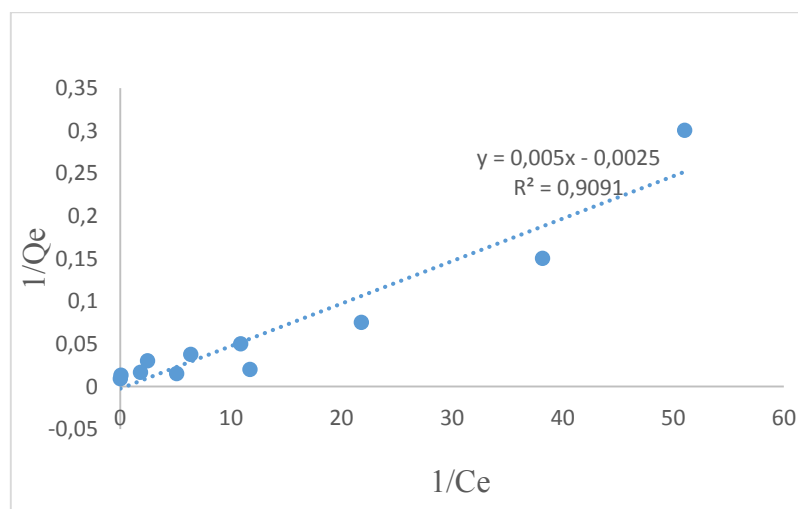
**Figure VI-14 :** Evolution de la capacité d'adsorption du CA en fonction de la concentration du BM.

D'après les Figure (VI-13) et (VI-14), la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du BM. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour adsorber le colorant.

Les figures VI-15 et VI-16 montrent la comparaison des formes linéaires d'isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants bentonite et CA. Les valeurs des paramètres de Freundlich et Langmuir sont regroupés dans le tableau VI-2.



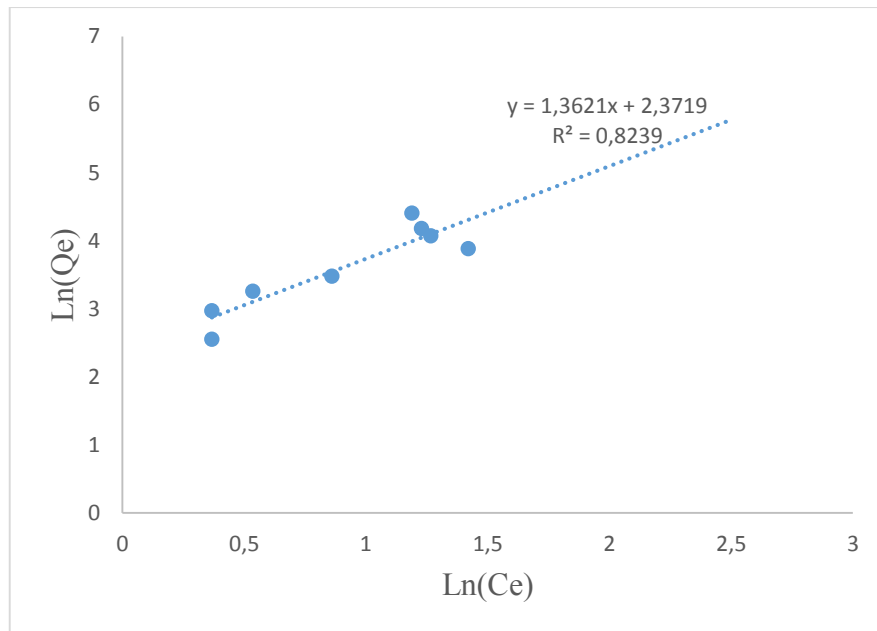
**Figure VI-15 :** *Linéarisation des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite.*



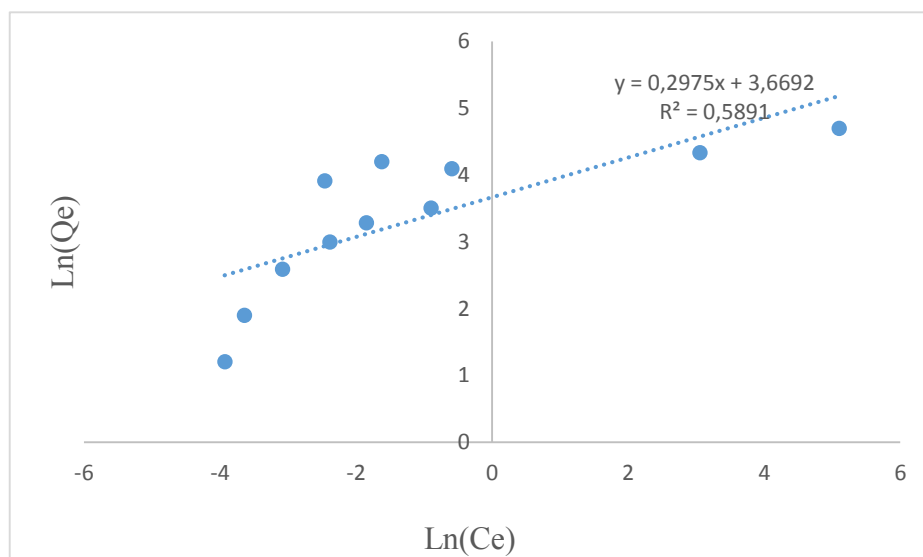
**Figure VI-16 :** *Linéarisation des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA*

La droite est obtenue en traçant  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (Figures VI-15 et VI-16). Nous constatons que les coefficients de détermination  $R^2$  sont proches de un. Néanmoins, les quantités adsorbées maximales  $Q_{\max}$  n'ont pas pu être calculé, car les droites  $1/Q_e=f(C_e)$  présentent des ordonnées à l'origine négatives. Ces valeurs négatives sont très probablement

dues aux points de l'isotherme correspondant aux très faibles concentrations de colorant. Dans ce cas, la détermination de  $Q_{\max}$  n'est pas possible car la capacité d'adsorption ne peut pas prendre des valeurs négatives. De même, le paramètre  $k_L$  déduit en utilisant  $Q_{\max}$  n'a pas pu être déterminé. D'où le modèle de Langmuir ne peut donc pas décrire les isothermes d'adsorption du BM [El arfaoui benaomar A, 2010].



**Figure VI-17 :** Linéarisation des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite



**Figure VI-18 :** Linéarisation des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA

La représentation graphique de  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(k_F)$ , la valeur de  $1/n$  donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbat. Une valeur de  $1/n$  comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [tSai et al., 2005].

Les différents paramètres de l'isotherme de Freundlich sont regroupés dans le tableau (VI-2) :

**Tableau VI-2:** Différents paramètres de l'isotherme de Freundlich.

	<b>Bentonite</b>	<b>Charbon actif</b>
<b><math>k_F</math></b>	10.717	39.2205
<b><math>1/n</math></b>	1.3621	0.2975
<b><math>R^2</math></b>	0.8239	0.5891

On constate que, pour la bentonite, la valeur de  $1/n$  est supérieur à un, ce qui indique que l'adsorption n'est pas favorable. Par contre, pour le charbon actif, la valeur de ce paramètre est comprise entre 0 et 1. Cela veut dire, d'après ce qui a déjà été cité, que l'adsorption est favorable.

Dans le cas du charbon actif, on remarque que le coefficient de détermination de l'isotherme de Freundlich ( $R^2=0.5891$ ) est très loin de un. Donc cette isotherme ne décrit pas très bien l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif.

### **VI-3 Oxydation par le peroxyde d'hydrogène**

#### **VI-3\_1 Oxydation du BM par $H_2O_2$ en absence du matériau adsorbant**

##### ***VI-3-1-1 Introduction***

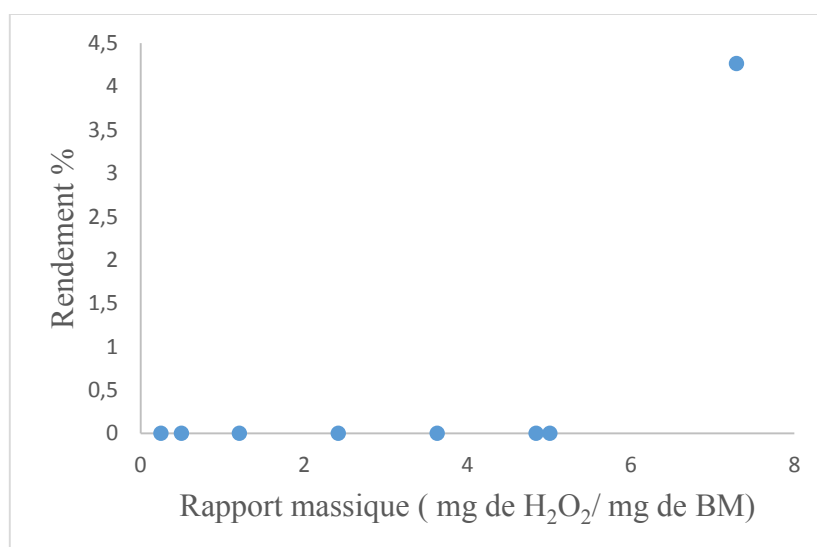
Le procédé d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène est une technique basée sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) qui sont les espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels. Par exemple, ils peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone ( $10^9$  fois plus élevée) [Parsons, 2004]. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles

liaisons -C-C- et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires.

### *VI-3-1-2 Influence du temps et du rapport massique H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/BM*

Dans le cadre de notre projet, et pour voir l'effet de l'oxydation sur l'élimination du colorant (BM), nous avons procédé avec différents rapports massique (mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ mg de BM).

La Figure (VI-19) représente le rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction des rapports massique H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ BM.

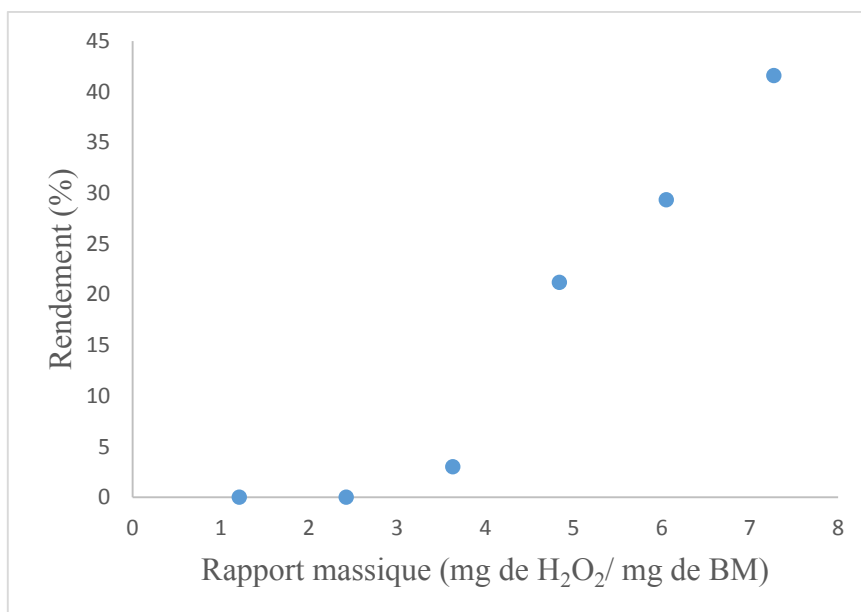


**Figure VI-19 :** Rendement d'élimination du BM en fonction des différents rapports massiques (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ BM) pour un temps de contact de 1h.

La Figure (VI-19) montre que l'oxydation du colorant avec le peroxyde d'hydrogène n'a pas eu lieu lorsque les rapports sont inférieurs à 7. A partir de rapport 7, nous remarquons une très légère élimination du BM avec un rendement de 4.26% pour un rapport de 7,3 et un temps de contact de 60 min. Cela peut être expliqué par le fait que la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire à la dégradation du bleu de méthylène doit être importante et aussi par le fait que l'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est une réaction très lente.

La figure VI-20 montre clairement l'influence du temps de contact sur l'élimination du BM. Ainsi pour un rapport massique de 7, le taux d'élimination du BM est passé de 0 à 40% pour un temps de contact respectivement de 1h à 48h.





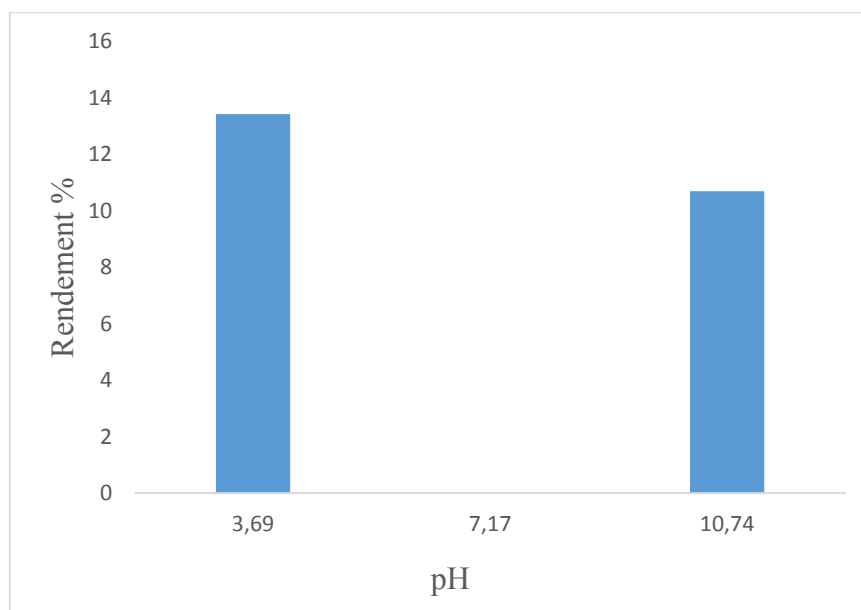
**Figure VI-20 :** Evolution du rendement d'élimination du BM en fonction des rapports massique pour un temps de contact de 48h.

Ainsi, la figure (VI-20) montre qu'à partir du rapport 3.5 (mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ mg de BM), il y a une évolution progressive du rendement d'élimination. L'effet de l'oxydation apparaît clairement lorsque la quantité de peroxyde et le temps de contact sont importants. Cette expérience nous a aussi permis de confirmer que l'oxydation du BM par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est une réaction très lente.

#### ***VI-3-1-2 Influence de pH sur l'oxydation du BM***

Dans le but de voir l'influence du pH sur le processus d'oxydation, nous avons réalisé l'oxydation du BM avec un rapport massique de 4.84 et un temps de contact de 60 min à trois valeurs de pH : acide, neutre et basique.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure (VI-21).



**Figure VI-21 :** Rendement d'oxydation du BM en fonction du pH pour un temps de contact de 60 min et un rapport massique de 4,84

D'après la Figure (VI-21), nous constatons qu'à pH neutre, l'oxydation n'a aucun effet sur le taux d'élimination du BM. En revanche, à pH acide et basique nous notons un taux d'élimination de 13 et 10% respectivement. Cela peut être expliqué par :

- A pH acide, le potentiel d'oxydation du  $H_2O_2$  augmente avec la diminution du pH.
- En milieu basique, le  $H_2O_2$  réagit avec un ion hydroxyde pour donner un ion perhydroxyle  $OOH^-$  selon la réaction (IV-5) [Chergui .S, 2017]



Le groupement perhydroxyle formé est considéré comme ayant un fort potentiel d'oxydation.

### VI-3-2 Oxydation du BM par $H_2O_2$ en présence du matériau adsorbant

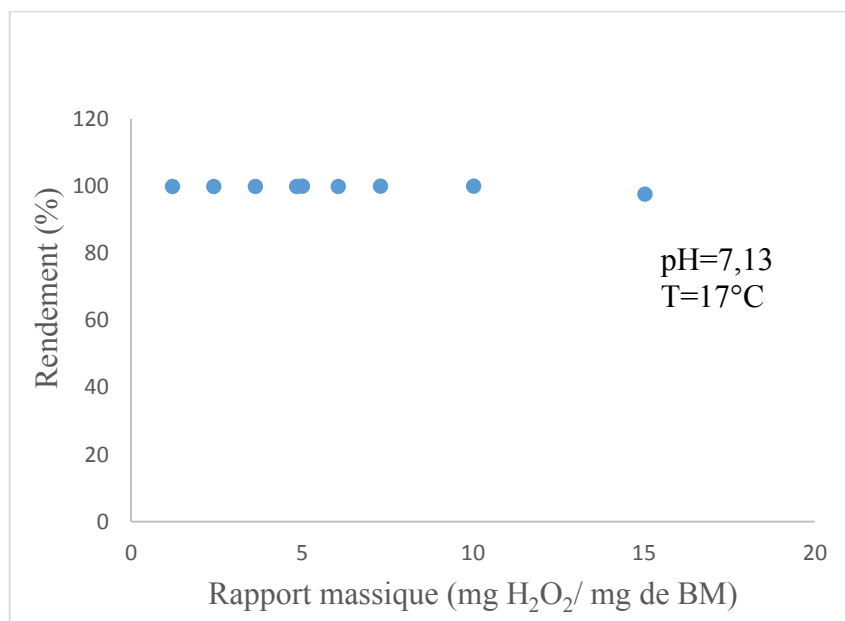
D'après les résultats obtenus lors des essais de l'oxydation du BM par le peroxyde d'hydrogène seul, nous avons constaté que l'oxydation, à elle seule, ne donnait pas des résultats satisfaisant et qu'elle est très lente.

C'est la raison pour laquelle nous avons effectué des essais d'oxydation en présence d'adsorbants, notamment la bentonite et le charbon actif, pour voir si ces derniers peuvent contribuer à améliorer le taux d'élimination du BM.

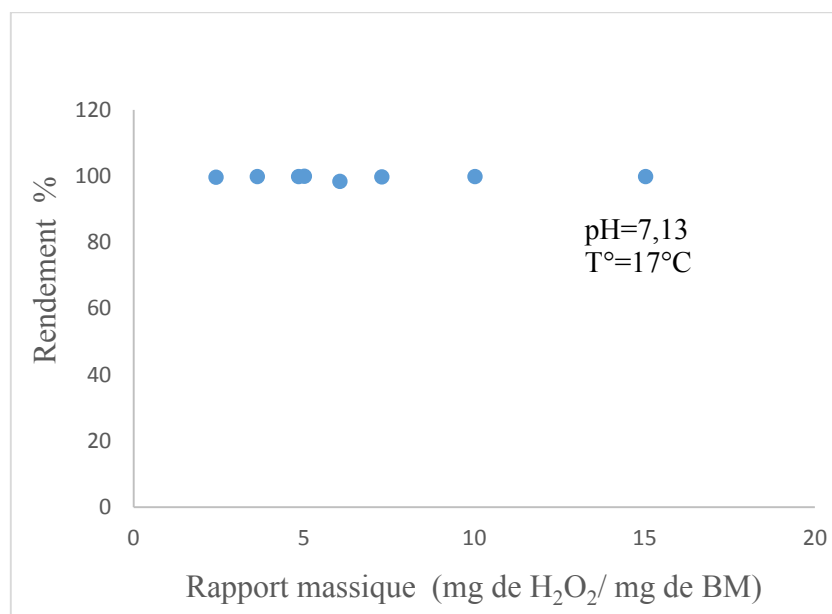
Les expériences ont été menées en utilisant une solution mère de bleu de méthylène de 500 mg/L, pH neutre, température ambiante, différents rapports de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ BM et une dose d'adsorbant de 3g/L.

Les résultats de l'oxydation en présence des adsorbants : bentonite et charbon actif sont représentés sur les figures VI-22 et VI-23 respectivement.

Les Figures (VI-22) et (VI-23) montrent l'évolution du taux d'élimination du BM au cours de l'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectivement en présence de la bentonite et du charbon actif.



**Figure VI-22** : Taux d'élimination du BM par l'action combiné de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de la bentonite en fonction des différents rapports massiques.



**Figure VI-23** Taux d'élimination du BM par l'action combinée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et du CA en fonction des différents rapports massiques.

D'après les résultats rapportés par les figures (VI-22) et (VI-23), nous remarquons une élimination totale du colorant. Cela montre clairement que la bentonite et le CA ont joué un rôle de catalyseur pour le peroxyde d'hydrogène.

Selon certains auteurs [Georgi et Kopinke 2005, Oliveria et al.2004], le CA, par exemple, peut décomposer le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon l'équation de la réaction :



Le groupement peroxyde formé à la surface est considéré comme ayant un fort potentiel d'oxydation

Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut, aussi, être activé sur la surface du CA par la formation de radicaux libre selon les équations des réactions [Oliveira al.2004]



Les radicaux libres étant très actifs, ils assurent l'oxydation du colorant.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Notre travail a consisté en l'étude de l'oxydation de colorant par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux en présence de bentonite.

Cette étude nous a permis d'estimer les performances de l'adsorption et de l'oxydation du bleu de méthylène respectivement par deux adsorbants à savoir le charbon actif commercial et la bentonite sous forme de poudre et par le peroxyde d'hydrogène en mode batch.

La caractérisation par titrage potentiométrique a montré que les deux adsorbants utilisés disposent chacun d'un point isoélectrique. Ce point isoélectrique dépend du nombre et de la nature des groupements fonctionnels présents sur la surface des matériaux adsorbants.

Dans ce travail nous avons testé l'efficacité de deux méthodes distinctes et la combinaison des deux pour l'élimination du colorant bleu de méthylène, en milieu aqueux.

Les essais d'adsorption nous ont permis d'étudier l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du BM. Cette étude a montré que :

- L'agitation n'a pas d'effet notable sur l'adsorption sur bentonite.
- Le pH est un paramètre très significatif, une meilleure adsorption a été notée en milieu basique pour le charbon actif. Par contre ce paramètre n'a aucun effet sur la bentonite.
- L'équilibre est atteint au bout de 15 minutes pour la bentonite et de 60 minutes pour le charbon actif commercial.
- Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre. Le calcul des différents paramètres de ces deux modèles a montré que la cinétique de la réaction obéit au modèle de pseudo premier ordre pour les deux matériaux.
- L'augmentation de la dose de l'adsorbant entraîne une amélioration significative du taux d'élimination du BM.

En ce qui concerne les essais d'oxydation en absence de matériau adsorbant, les résultats montrent que :

- L'oxydation est un mécanisme très lent.

- L'acidité et la basicité du milieu réactionnel favorisent l'oxydation du bleu de méthylène.

En ce qui concerne les essais d'oxydation en présence de matériau adsorbant, les résultats montrent que la bentonite et le charbon actif permettent :

- d'une part d'accélérer le processus d'oxydation
- et d'autre part d'augmenter le taux d'élimination du bleu de méthylène

Enfin, les résultats obtenus à l'échelle laboratoire sont encourageant pour la poursuite de cette étude et toujours en termes de perspectives d'amélioration, il serait intéressant:

- de tester d'autres composés organiques
- d'étudier l'influence d'autres paramètres tels que la granulométrie des adsorbants, la température, force ionique,.....
- d'apporter des modifications sur les matériaux adsorbants.
- la mise de ces matériaux en pratique (les effluents industriels).

## **Références**



---

## Références

- Abdelouahab C., Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int. Sci de l'Eau*, vol 3, 33-40. 1987
- Abouzaid A., « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- Aipea. « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February ». 1996
- Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, 40 (3-4): 997–1026, 2005
- Andreozzi. R., Caprio V., Insola A. and Marotta R., 'Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery', *Catalysis Today*, 53, pp. 51 – 59, 1999.
- Anser .Y et Gougam .N, Etude de l'adsorption de colorants textiles par un adsorbant d'origine minérale, *Projet de fin d'étude, Génie Chimique, ENP*, 2016
- Baldrian P., Merhoutova V., Cajthami T., Gorabcheva O., Hruby Benes M. M.J. Synthesis of zirconia-immobilized copper chelates for catalytic decomposition of hydrogen peroxide and the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 72(11), 1721-1726. 2008.
- Bansal .R.C, Donnet .J.B, Stoeckli. F. *Active Carbon, Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, New York, V 48, P 240–241, 1988.
- Barka N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Université de Ibn Zohr, Agadir. 2008
- Barthe W, De Reguardati S, *Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques*, 2012.
- Belegald J., *Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques*, 2012

- Bliefert C., Perraud R., Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, 2004.
- Bossmann S H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E P., Payawan Jr., Strawb M., Worner M., Boukhenoufa A., Contribution à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un tensioactif anionique (NaDBS) dans une suspension aqueuse de particules de TiO<sub>2</sub>, Thèse de Magister, Université de Constantine, 1998
- Bougdah N, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Thèse de Magister, Sciences Fondamentales, Université de Skikda, 2007.
- Boughzala O., Ben Mansour H., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R., Journal of Water Science , V 24, p(209-238), 2011.
- Brunauer S. Emmet P.H and Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., p (309-319). 1938.
- Budavari S. The Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 13 éd. Whitehouse Station, N J : Merck and Co. Inc, p (181). 2001
- Caillère S., Henin S. et Rautureau M. Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, p (9, 107 et 114), Paris . 1982
- Calvet R, Terce M, Arvieu J C, Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants, Centre de recherche d'Antibes, France, Annales Agronomiques p (385-427), 1980
- Capon M., Couriellu .V, Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes: Culture et Technique, 1999.
- Caudo S., Geonovese C., Perathoner S., and Centi G., Copper-pillared clays (Cu-PLIC) for agro-food wastewater purification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> . Microporous and mesoporous material, (107, 46-57), 2008
- Centre d'écologie et de toxicologie de l'industrie chimique européenne, Hydrogen peroxide. JACC report / ECETOC; 22. Bruxelles : ECETOC. [MO-001174] <http://www.ecetoc.org/jacc-reports>, 1993
- Chergui S., Décyanuration catalytique en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Département chimie, ENS KOUBA,2017.

- COTE G. Extraction liquide-liquide: Présentation générale. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés 2:J2760. 2761-J2760. 2767. 1998
- Crini G, Badot P-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique: Presses Univ. Franche-Comté. 2008.
- Daneshvar N., Salari D. and khataee A.R., Photochem .J. Photobiol A: Chemistry, 157 p(111-116), 2003.
- Delporte C. Traitements biologiques aérobie des effluents industriels: Ed. Techniques Ingénieur. 2007.
- Desoille H., Scherrer J., Truhauter R., «Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, p(838-845) , 1987.
- Djebbar K., Aliouche S., Chenini H., Sehili T., Decolourization process of an azoique dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium, Desalination, 247, p (412-422), 2009.
- Doré M., Chimie des oxydants et traitement des eaux. Technique et documentation Lavoisier, Paris. 1989.
- Duaufour P., Pédologie. Pédogénèse et classification. Masson, Paris, 1977.
- Duperron J C, peroxyde d'hydrogène, article J6485 V1. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/peroxyde-d-hydrogene-j6485/>, 1999.
- El arfaoui benaomar A. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2010.
- Eslingere. et Peaver. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course22.Soc.Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- Feng, H E. And Le-Cheng L E I., Degradation Kineties And Mechanisms Of Phenol In Photo-Fenton Process. Journal Of Zhejiang Univ Sci,2, p(198-205), 2004

- France. Institut national de recherche et de sécurité, Fiche toxicologique no 123 : Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses. Cahiers de notes documentaires. Paris : INRS. 2007.
- FREUNDLICH. H, «Colloid and Capillary Chemistry», translated from the 3<sup>rd</sup> German Edn. by H.S. Hatfield, Methuen, London, 1926.
- Fues D., «Colorants,» Encyclopedia Universalis, 2003.
- Simonet G., Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile 1982.
- Gatumel C, Berthiaux H, Cavet R, Sciences et Technologies des poudres, Ecole des Mine d'Albi-Carmaux, 2008.
- Georgi A., KopinkevF-D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decoloration processes Part I. oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. Applied catalysis B:Environmental, 2005.
- Gherbia A. Etude comparative de quelques sorbants sous leurs états natifs ou modifiés dans le traitement des effluents contenant des ions cyanures, Thèse de Doctorat, ENS Kouba, Algérie, 2017
- Glaze W., Chapin D., "The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", Ozone Sci. Eng., , V. 9, p(335-342). 1987.
- Griffiths J. 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, p (1-30). 1984.
- Grim R.E., The Clay Minerals, Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, p (596), eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. 1968.
- Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2010.
- Hansser .L, «Tartrazine on trial». Fd. Chem. Toxicol. 22, , 1019-1026. 1984.
-

- HO Y S., McKay G., The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1998.
- Hoeben W F L M., Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water, PhD Thesis Faculteit. Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven 2000.
- Hoigne J., Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. Water Sci. and Technol., 35 (4), p(1-8), 1997.
- Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann J-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental p(145-157). 2001  
<http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/recherche-fichetox-criteres.html>  
<http://www.inrs.fr/default/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT-123/ft123.pdf>
- International Labour Office, Encyclopaedia of occupational health and safety: A-K. V. 1, 3rd ed. Geneva : ILO. 1983.
- Joseph O. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon, 2009.
- Kallay N., et Zalac S. Charged Surfaces and Interfacial Ions J. Colloid Interface Sci.230,p (1-11), 2000.
- Kannan N., Sundaram M M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. Dyes Pigments, 51, 25, 2001.
- Khenchelaoui. S., Élimination des colorants Par procédé d'oxydation avancé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Projet de fin d'études, ENP, 2012
- Kirk-othmer - Encyclopedia of chemical technology, 5 éd. New York : John Wiley and sons ; ; V. 14 : p (35-70). 2005
- Koffi Léon Konan. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Thèse de doctorat, université de Limoges. 2006
- Krou N J., Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; Thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; 2010.
- Kyzas G., Fu J., Matis K., The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in

- Treatment of Dyeing Wastewaters. *Materials* 6:5131-5158. 2013
- Lagergren .S, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, K. Sven.Vetenskapsakad Handl., 1898.
  - Langmuir L. The adsorption of gass, mica and platinumium. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403. 1918
  - Le Pluart L., Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
  - Legrini O., Oliveros E., Braun A M., Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chem Rev*, 93(2), p (671-698). 1993
  - Liou, Chen, S-H.,Hung M-Y., Hsu C-S., And Lai J\_Y. Fe(III)Supported On Resin As Effective Catalyst For The Heterogeneous Oxidation Of Phenol In Aqueous Solution, *Chemosphere*,59,117-125. 2005.
  - Lyklema J. « Academie press London, Th. F Tardos, chap.3 p.(64-90), 1987.
  - M.D.G de Luna, Edgar E.D., Genuino D.A.F., Futralan C.M., Wan M-W. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 p(646-653). 2013
  - Madani .M. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Master, Biskra, 2014.
  - Malachova K., Rybkova Z., Sezimova H., Cerven J., Novotny C., Biodegradation and detoxification potential of rotating biological contactor (RBC) with *Irpex lacteus* for remediation of dye-containing wastewater. *Water Res* 47:7143-7148. 2013
  - Manole.C.C. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse 2007.
  - Masschelein .W.J, Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Liège : Ed.Cebedoc Sprl, 1996.
  -

- Maurya H.R., Titinchi S.J.J., Chand S., And Mishra I.M., Zeolite-Encapsulated Cr(III), Fe(III), Ni(II), Zn(II) And Bi(III) Salpn Complexes As Catalysts For The Decomposition Of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> And Oxidation Of Phenol. *Journal Of Molecular Catalysts A Chemical*, 180, p (201-209). (2002)
- Meunier .A, Argiles. Edition scientifique GB. 2002.
- Millot G., Géologie des argiles. Edition Masson, Paris. 1964.
- Montgomery .Y.J.M, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- Morel. R. Les sols cultivés. Lavoisier, Tec. et Doc., Paris, 1989.
- Murillo Murillo, M., Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sur une boue, application à la réduction de la production de boue. Thèses de doctorat INSA Toulouse. 2004.
- Muthuraman G., Teng TT., Leh CP., Norli I., Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant. *J Hazard Mater* 163: p (363-369). 2009.
- Naib .N, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Thèse de Magister, Université Boumerdes : M'Hammed Bougara, 2006.
- Noll K., Gouranis V., Hou W., Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, USA: LEWIS Publishers, INC, 1992.
- Norseth T., The carcinogenicity of chromium. *Environ. Health prespect*, 15, p (255-270). 1981.
- Oliveira C.A.L., Silva C.N., Yoshida M.I. And Lago R.M., The Effect Of H<sub>2</sub> Treatment On The Activity Of Activated Carbon For The Oxidation Of Organic Contaminants In Water And The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decomposition. *Carbon*, 42(11) , 2279-2284. 2004.
- Poots V.J.P., Mckay G., Heal J.J., Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II. *J. Water Wood Research*.10, p (926-935). 1978.
- Quevauvilliers J. Dictionnaire Medical: Avec Atlas Anatomique: Elsevier Health Sciences. 2009.
- R. Malik, Ramteke. D.S, Wate .S.R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 1129-1138. 2007.

- Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science V24, numéro 3, p (209-238), 2011.
- Robert M., Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement, Masson, Paris. 1996.
- Rodrigues M.G.F., Physical and Catalytic Characterization of Smectites from Boa-Vista, Paraiba, Brazil, Ceramica, 2003.
- Roque S H., Fondements Théoriques Du Traitement Chimique Des Eaux, V 2, Edition Technique Et Documentation-Lavoisier, Paris 1990.
- Sabnis RW., Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications: John Wiley & Sons. 2010.
- Santhi T., Manonmani S., Smitha T., Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the annona squmosa seed by adsorption. Chemical Engineering Research Bulletin 14 (1): p (11–18). 2010.
- Sarla M., Pandit M., Tyagi D.K., And Kapoor J.C., Oxidation Of Cyanide In Aqueous Solution By Chemical And Photochemical Process. Journal Of Hazardous Matrials, 116(1-2), p(49-56), 2004.
- Sarria M.V.M., Parra S., Adler N., Péringer P., Benitez N., Pulgarin C., Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds Catalysis Today 76, p (301-315). 2002.
- Sauer G T., Gesconeto HJ J., and Moreira R. F. P.M., 149, p (147-154), 2002.
- Senesi N., Chen Y., Gerstl Z., Chen Y., Mingelgrin U., Yaron B, Editors, springer Verlag, Berlin, p (37-90). 1989.
- Senthilkumar, Kalaamani.S P., Porkodi K., Varadarajan P R.. Subburaam C. V. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. Bioresource Technology 97 (14): 1618–1625. 2006.
- Silva J.P., Sousa S, Rodrigues J., Antunes H., Adsorption of acid orange 7 dyes in aqueous solutions by spent brewery grains. Separation and Purification Technology, V 40, 2004.
- Slokar Y.M., LE Marechal A.M., Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37, p(335-356), 1998.
-



- Somorjai G.A And Deplacke M-PChimie Des Surfaces Et Et Catalyse, Edi science International, Paris, 1995.
- Stumm W et Morgan J.J., Aquatic Chemistry, Ed.2. Wiley inter-science Wiley .J &sons, 1981.
- Syna N, Valix M. Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. Minerals Engineering, 16, p (421-427). 2003.
- Tchobanoglous G., Murton F., Stensel H.D., Wastewater engineering: treatment and reuse, Metcalf Eddy, Inc. 4th edition, 2002.
- Tsai W.t., Chang M, Lai C.W., et Lo C.C. adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. Appl. Clay Sci., 29, p1(49-154). 2005
- Viallis. Terrisse. H. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne. 2000.
- Wainwright M., Phoenix D., Gaskell M., Marshall B., Photobactericidal activity of methylene blue derivatives against vancomycin-resistant Enterococcus spp. Journal of Antimicrobial Chemotherapy 44: p (823-825). 1999.
- Watt B.E., Proudfoot A.T., et Vale J.A., Hydrogen peroxide poisoning. Toxicological Reviews. Vol. 23, no. 1, p. (51-57). 2004.
- Weber W J Jr, Mc Ginley P.M., Katz L.E, Water Res. 25, p (499-528). 1991.
- Young D.M., Maridasoug D., Cinétique des réactions hétérogènes, Ed.Masson, 1982.
- Yu L, Luo Y-M., The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. of Environmental chemical Engineering 2, p (220-229). 2014.
- Yuan R, Guan R, Shen W, Zheng J. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO<sub>2</sub> and activated carbon fibers. J Colloid Interface Sci 282: p (87-91). 2005
- Z. SALEM; Dynamique d'adsorption du portion rouge écarlate H<sub>3</sub>B. Projet de fon d'étude, Génie Sanitaire, ENP, 1984.

- Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A F., And Rodriguez J.J, Catalytic Wet Peroxide Oxidation Of Phenol With A Fe/Active Carbon Catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 65, p (261-268). 2006.
- Zhang L., Nie Y, Hu C., Hu X., Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. J Hazard Mater 190: p (780-785). 2011

### **Les sites internet :**

- [1]: Hydrogen peroxide. European Union Risk Assessment Report. V 38 ; 2003. Consultable sur le site [www.ecb.jrc.it/existing-chemicals](http://www.ecb.jrc.it/existing-chemicals).
- [2]: Bretherick's handbook of reactive chemicals hazards. 6 éd, V 1. Oxford: Butterworth-Heineman ; 1999. e
- [3]: Hydrogen peroxide - In : Base de données HSDB. Hamilton : Centre canadien d'Hygiène et de Sécurité ; 2005. Consultable sur le site [www.toxnet.nlm.nih.gov](http://www.toxnet.nlm.nih.gov).
- [4]: <http://www.societechimiquedefrance.fr/peroxyde-d-hydrogene.html>
- [5] :<http://www.lenntech.fr/procedes/desinfection/chimique/desinfection/desinfectants-peroxyde-hydrogene.htm>
- [6] <http://pcs.isiknowledge.com>