

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA

Faculté de Mathématique et de l'informatique et des sciences de la matière

Département des sciences de la matière

Mémoire du projet de fin d'étude

Master II



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

Présenté par :

Ayaïchia Nouredine

Maatallah Oussama

**Modification et élaboration de la Palygorskite et son application dans le
traitement des effluents textile et pharmaceutique**

Sous la Direction de :

Pr. Fatima Zohra MAOUI

Juin 2022

REMERCIEMENTS

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la patience, la volonté et le courage durant ces longues années d'études.

Le monde a deux lunes :

Une lune dans le ciel et une autre lune supervisant cette recherche

*Nos premiers remerciements vont à notre codirectrice de recherche, Professeure **FATIMA ZOHRA MAOUI** qui non seulement s'est montrée disponible pour nous guider avec des conseils et des commentaires rigoureux, mais qui n'a cessé de nous soutenir et nous avoir encouragé pour mener à bien ce modeste travail.*

Nous souhaitons vivement remercier les membres du jury qui ont eu l'amabilité de porter une appréciation sur ce travail et de participer au jury de soutenance.

*Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à la responsable du laboratoire madame **LEILA** pour sa disponibilité et sa patience afin d'assurer le bon déroulement de nos expérimentations.*

Merci également à tous nos amis, tous les membres du laboratoire et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

Enfin, nous voudrions remercier notre famille, nos parents, nos frères et sœurs qui nous ont accompagné lors des moments les plus durs de cette recherche, c'est grâce à eux que nous avons tenu jusqu'au bout.

MERCI À TOUS.

Dédicace

Je dédie cet humble travail :

*A mes chers parents **Ayaichia Mohammed Saleh** et **Ayaichia Louiza**, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Je vous dédie ce travail qui est le fruit de vos sacrifices et le témoignage de mon profond amour. Que dieu, le tout puissant vous réserve et vous accorde la santé.*

*A mes sœurs **Hana, Hassiba** et **Salima**, les étoiles sur terre qui illuminent ma vie, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.*

A mes chères nièces, sources de vie et d'amour

*A mes frères **Lotfi** et **Med Nadjib**, les sources de joie et de bonheur*

A mes chères amies, je dédie ce travail à vous qui m'avait toujours donné le meilleur de vous.

Noureddine

Dédicace

C'est avec toute l'ardeur de mes sentiments que je dédie ce modeste travail qui est le fruit de ma profonde reconnaissance :

*A mes très chers parents **Mr Maatallah Abderezec** et **Zaoui Aicha**, qui m'ont soutenu, encouragé pour que je puisse mener à bien mes études, et qui attendu ce jour avec impatience.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts et mon bonheur, ma grand-mère **Messaouda** que j'adore, que dieu la garde pour nous.*

*A ma belle-sœur **Lamia**, la source de joie et de bonheur*

*A ma petite nièce **Céline**, la source de vie et d'amour*

*A mon frère **Marouane** mon support dans ma vie*

A la mémoire de mon grand-père maternel et mes grands-parents paternels j'aurais souhaité votre présence en ce moment pour partager ma joie, vous m'avez toujours fait preuve d'amour et d'affection, vous êtes toujours présents dans mon esprit et dans mon cœur, aussi dans ce moment de joie, vous avez toutes mes pensées. Que vos âmes reposent en paix.

A tous mes cousins et cousines.

*A tous mes camarades **Sido, Lfayda, Aymen, Mejdi, Rouge, Chamse, Sohaib, Lpanda, Mehdi** pour leurs disponibilités et leurs conseils durant la réalisation de ce travail.*

A toute la promotion de chimie et de physique 2022 spécifiquement la section chimie physique et tous ceux qui me connaissent.

Oussama

Résumé

Le développement industriel et la pollution de l'environnement sont les deux faces d'une même médaille, et preuve de ce rejet massif de déchets liquides dans l'environnement. Dans notre étude, nous avons mis en évidence les déchets liquides laissés par l'industrie textile et pharmaceutique. Afin de recycler et traiter l'eau et de la rendre utilisable, nous avons cherché des matériaux absorbants et en même temps peu coûteux, Il convient de mentionner ici l'Attapulgite extraite du gisement de Ghoufi à Batna et le kaolin naturel DD3 extrait du Djebel Debbagh à Guelma, et l'évaluation de leur capacité d'adsorption a été testée dans l'adsorption du Rouge Congo RC.

Plusieurs paramètres ont été étudiés : la température, le pH, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant.

D'autre part, nous avons synthétisé la zéolithe 13X à partir de l'attapulgite et le DD3, ainsi des composite de poly (N-vinylpyrrolidone) à base d'attapulgite et de zéolithe 13X et les tester dans le traitement des effluents textile et pharmaceutique. Plusieurs paramètres physico-chimiques ont été analysés après procédé hybride floculation coagulation et adsorption. L'effluent traité par le kaolin DD3 naturel et modifié a donné des meilleurs résultats.

Mots clés : l'attapulgite, kaolin DD3, poly (N-vinylpyrrolidone), Rouge Congo, cinétique d'adsorption, les effluents textile et pharmaceutique.

Abstract

Industrial development and environmental pollution are two sides of the same coin, and proof of this massive discharge of waste liquid into the environment. In our study, we highlighted the waste liquid left by the textile and pharmaceutical industry. In order to recycle and treat the water and make it usable, we looked for absorbent and at the same time inexpensive materials, It is worth mentioning here the Attapulgate extracted from the Ghoufi deposit in Batna and the natural kaolin DD3 extracted from Djebel Debbagh in Guelma, and the evaluation of their adsorption capacity was tested in the adsorption of Rouge Congo RC.

Several parameters were studied: temperature, pH, adsorbent dose initial dye concentration.

On the other hand, we synthesized 13X zeolite from attapulgate and DD3, as well as poly (N-vinylpyrrolidone) composites based on attapulgate and 13X zeolite and tested them in the treatment of textile effluents and pharmaceutical. Several physico-chemical parameters were analyzed after hybrid process flocculation coagulation and adsorption. The effluent treated with natural and modified DD3 kaolin gave better results.

Keywords: Attapulgate, DD3 kaolin DD3, Poly (N-vinylpyrrolidone), Congo red, Adsorption kinetics, Textile and Pharmaceutical effluents.

ملخص :

التممية الصناعية والتلوث البيئي وجهان لعملة واحدة، ودليل ذلك التصريف الهائل للنفايات السائلة في المحيط، في دراستنا سلطنا الضوء على النفايات السائلة التي خلفتها صناعات النسيج والأدوية، من أجل إعادة تدوير ومعالجة المياه وجعلها صالحة للاستعمال بحثنا عن مواد ماصة وغير مكلفة، تجدر الإشارة هنا إلى الأتابولجيت الموجود بباتنة والكاولين الطبيعي بقالمة، وبعد اختبار الامتزاز لهذين الأخيرين مع أحمر الكونغو تمكنا من التوازن.

من ناحية أخرى، تتبع دراستنا تأثير درجة الحرارة والكتلة والتركيز الأولي وغيرها.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن الكاولين الطبيعي أفضل من الأتابولجيت والمركبات الأخرى في هذا العلاج.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، المنسوجات والمخلفات الصيدلانية، الأتابولجيت، الكاولين الطبيعي، أحمر الكونغو

. Poly (N-vinypyrrolidone)

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste d'abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Les Argiles

I.1.1. Définition	6
I.1.2 Structure des minéraux argileux	6
I.1.3 Différents types d'argiles.....	7
I.1.3.1 Groupe kaolinite.....	7
I.1.3.2 Groupe de la halloysite	8
I.1.3.3 Groupe montmorillonite.....	9
I.1.3.4 L'illite	9
I.1.3.5 Les vermiculites	9
I.1.4. Classification des argiles.....	10
1) Minéraux à 7 Å	10
2) Minéraux à 10 Å	10
3) Minéraux à 14 Å	10
I.1.5 L'attapulgite et le kaolin DD3	11
I.1.5.1 L'attapulgite	11
I.1.5.2 Le kaolin de Djebel Debbagh (DD3)	14

I.2 L'ADSORPTION

I.2.1 l'histoire :	17
I.2.2 définition :	17
I.2.3 Types d'adsorption.....	17
I.2.3.1 adsorption physique	17
I.2.3.2 adsorption chimique.....	17
I.2.4 Mécanisme d'adsorption.....	18
I.2.5 les facteurs influençant l'adsorption	18
Polarité	18
La Concentration	18

La température.....	18
La masse de l'adsorbant	18
La surface spécifique.....	19
Le pH.....	19
La nature d'adsorbât.....	19
I.2.6 Isotherme d'adsorption	19
I.2.7 Classification des isothermes d'adsorption	19
Classe Langmuir.....	19
Classe Sigmoide	20
Classe Haute affinité	20
Classe Partition Constante.....	20
I.2.8 Capacité d'adsorption	20
I.2.8.1. pourcentage d'adsorption	20
I.2.9 Domaine d'application de l'adsorption.....	21
I.3 LES COLORANTS	
I.3.1 Généralités sur les colorants	23
I.3.2 Classification des colorants.....	23
I.3.2.1 Classification chimique des colorants.....	23
I.3.2.2 Classification tinctoriale	25
I.3.3 Application des colorants.....	27
I.4 les Effluents de l'industrie	
I.4.1 Introduction.....	29
I.4.2 Les origine des eaux usées.....	29
I.4.2.1 Eaux usées domestiques.....	29
I.4.2.2 Eaux usées pluviales	29
I.4.2.3 Eaux usées urbaines	29
I.4.2.4 Eaux usées industrielles	29
I.4.2.5 Eaux usées agricoles	29
I.4.3 les effluents industriels	30
I.4.3.1 les effluents de l'industrie textile.....	30
I.4.3.2 les effluents de l'industrie pharmaceutique	33
Chapitre II: Etude expérimentale	
II.1 Préparation des adsorbants	38
II.1.1 Présentation des adsorbants étudiés.....	38
II.1.1.1 Les adsorbants naturels.....	38

LISTE DES FIGURES

II.1.1.2 Les adsorbants synthétisés	39
II.1.2 Préparation des adsorbants	40
II.1.2.1 Traitement préliminaire du kaolin DD3	40
II.1.2.2 Traitement préliminaire d'attapulгите	40
II.1.2.3 Synthèse de la zéolithe 13X à partir du kaolin DD3 et d'attapulгите	41
II.1.3 Préparation de composite zéolithe 13X/PVP et la palygorskite /PVP « poly (N-vinylpyrrolidone).....	43
II.1.3.1 Mode opératoire :.....	44
II.2 Application du kaolin DD3, de l'attapulгите et de la zéolithe 13X dans l'adsorption.....	45
II.2.1 Adsorption du Rouge Congo (RC) par les kaolins DD3, l'attapulгите et la zéolithe 13X	45
II.2.1.1 Présentation du Rouge Congo (RC)	45
II.2.1.2 Les propriétés physico-chimiques du RC	46
II.2.1.3 le protocole expérimental d'adsorption	46
II.2.2 Traitement de l'effluent par DD3, l'attapulгите et la zéolithe 13X.....	47
II.2.2.1 L'effluent textile	47
II.2.2.2 Les effluents pharmaceutiques	49
II.3 Caractérisation physico chimique des effluents industriels.....	50
II.3.1 La demande chimique en oxygène (DCO)	50
II.3.2 La demande biologique en oxygène (DBO ₅).....	50
II.3.3 Les tests des nitrites, ammonium, sulfate et phosphates	51
Mode opératoire	51

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Adsorption du Rouge Congo.....	61
III.1.1 Détermination de λ_{\max}	61
III.1.2 Traçage de courbe d'étalonnage.....	61
III.1.3 L'adsorption du RC sur les matériaux étudiés (DD3 et/ou Palygorskite).....	62
Mode opératoire	62
III.1.4 Influence du temps de contact	63
III.1.5 Influence de la dose de l'adsorbant	64
III.1.6 Influence de la concentration initiale du RC	65
III.1.7 Influence du pH.....	65
III.1.8 Influence de la température	66
III.1.9 Nature de l'adsorbant	67
III.1.10 Adsorption sur composite Attapulгите/DD3.....	68

LISTE DES FIGURES

III.1.11 Adsorption sur composite Attapulgite /PVP	69
III.2 Traitement des effluents industriels Pharmaceutique et Textile	70
III.2.1 Les effluents industriels pharmaceutiques	70
a) Traitement par l'adsorption sur l'argile naturelle	70
b) Traitement par l'adsorption sur la zéolithe 13X	71
c) Traitement par l'adsorption sur composite ATA/PVP	72
d) Traitement par l'adsorption sur DD3 et 13X _{DD3}	73
e) Traitement par l'adsorption sur l'attapulgite et 13X _{ATA}	74
III.2.2 l'effluent industriel textile	75
III.2.2.1 Effluent prétraité (floculation/coagulation)	75
III.2.2.2 Effluent traité par l'adsorption sur DD3, l'attapulgite et la zéolithe 13X	76
a) Effluent traité par l'adsorption sur DD3, l'attapulgite	76
b) Effluent traité par l'adsorption sur la zéolithe 13X	76
Conclusion générale	78

Liste des figures

Chapitre I		
Figure	Titre	Page
I.1	Disposition des éléments dans les couches octaédriques et tétraédriques	6
I.2	La structure de la kaolinite	7
I.3	Structure des minéraux argileux	10
I.4	Structure de sépiolite et attapulgite	14
I.5	Roche de kaolin DD3 (10mm)	15
I.6	Avant coagulation/floculation	32
I.7	Après coagulation/floculation	32

Chapitre II		
Figure	Titre	Page
II.1	Localisation de kaolins de Djebel Debbagh	38
II.2	Les balcons du Ghoufi	39
II.3	La Faujasite vue sous binoculaire et au microscope électronique	39
II.4	Traitement préliminaire du kaolin DD3.	40
II.5	Fusion alcaline du kaolin	41
II.6	Homogénéisation d'attapulgite et DD3	41
II.7	Cristallisation des zéolithes 13X	42

LISTE DES FIGURES

II.8	Filtration et lavage du kaolin	42
II.9	Séchage du kaolin	42
II.10	Synthèse de la zéolithe 13X	43
II.11	Structure chimique du poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP)	44
II.12	Le Rouge Congo	45
II.13	La structure chimique (a) et la structure 3d (b) de la molécule du rouge Congo	45
II.14	Coagulation / floculation d'effluent	48
II.15	Protocole expérimental d'adsorption d'effluent	49
II.16	Protocole expérimental d'adsorption d'effluent pharmaceutique	50
II.17	Photomètre DCO	50
II.18	DBO mètre	51

Chapitre III		
Figure	Titre	Page
III.1	Détermination de λ_{\max} du Rouge Congo	61
III.2	Courbe d'étalonnage du Rouge Congo	62
III.3	Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par l'Attapulгите (m = 2g, pH = libre, C _o = 20 mg/L, T=22 °C).	63
III.4	Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par DD3 (m = 1g, pH = libre, C _o = 20 mg/L, T=22 °C).	63
III.5	Influence de la masse sur l'adsorption du RC par l'Attapulгите et DD3 (Co=20mg/L, pH=6, T=22°C, temps de contact=100 min)	64
III.6	Influence de la concentration sur l'adsorption du RC par l'Attapulгите et DD3 (m=2g, pH=libre, T=22°C, temps de contact=100 min)	65
III.7	Influence de pH sur l'adsorption du RC par l'Attapulгите et DD3 (m=2g, Co=20mg/L, T=22°C, temps de contact=100 min)	66
III.8	Influence de la température sur l'adsorption du RC par l'Attapulгите et DD3 (m= 2g, C _o = 20 mg/L, pH = libre, temps de contact =100 min)	67

LISTE DES FIGURES

III.9	Influence de la nature d'adsorbant sur l'adsorption (m=2g, pH=libre, Co=20mg/l, T=22°C)	67
III.10	Influence de la composition du composite Attapulgite/DD3 sur l'adsorption du Rouge Congo (m= 2 g, pH=libre, T=22).	68
III.11	Influence de la taille du PVP sur l'adsorption de RC sur l'Attapulgite (m=2, Co = 20 mg/L, pH = libre, T=22°C)	69

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I		
Tableau	Titre	Page
I.1	les propriétés du kaolin.	8
I.2	les différents types d'argiles et leurs caractéristiques.	9
I.3	composition chimique d'attapulгите(en pourcentage)	13
I.4	Composition chimique moyenne du kaolin DD3	15
I.5	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	17
I.6	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	23
I.7	structure des colorants de classification chimique	25
I.8	structures des colorants de classification tinctoriale	27
I.9	Dérivés des sels d'aluminium et de fer	33

Chapitre II		
Tableau	Titre	Page
II.1	les propriétés chimiques du RC	46
II.2	les propriétés physiques du RC	46

Chapitre III		
Tableau	Titre	Page
III.1	Variation de l'adsorbance en fonction de la concentration du RC	62
III.2	Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur argiles	70

LISTE DES TABLEAUX

III.3	3 Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur zéolithe 13X synthétisée à partir des argiles.	71
III.4	Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur composite de d'argile et de zéolithe 13X.	72
III.5	Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur composite de d'argile et de zéolithe 13X.	73
III.6	Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur composite de d'argile et de zéolithe 13X.	74
III.7	Résultats des caractéristique physico chimiques de l'effluent avant traitement et après floculation et coagulation	75
III.8	Résultats des caractéristique physico chimiques de l'effluent prétraité et après adsorption sur argiles traitées	76
III.9	Résultats des caractéristique physico chimiques de l'effluent prétraité et après adsorption sur zéolithe 13X synthétisée à partir d'argiles traitées.	76

Liste d'abréviations

LISTE D'ABREVIATIONS

DD: Djebel Debbagh.

ATA: Attapulгите.

T-O : Tétraédrique-octaédrique.

Q : la capacité d'adsorption (mg/g).

C₀ : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

C_e : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L).

V : le volume de la solution (L).

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

P % : le pourcentage d'adsorption.

Coag/floc : coagulation/floculation.

PVP: poly (N-vinylpyrrolidone).

RC: Rouge Congo.

λ_{\max} : longueur d'onde (nm).

A : absorbance.

DCO : Demande chimique en oxygène.

DBO₅ : Demande biologique en oxygène.

13X_{DD3} : La zéolithe modifiée à partir de DD3.

13X_{ATA} : La zéolithe modifiée à partir d'attapulгите.

ATA/PVP : Le composite Attapulгите/PVP.

13X_{ATA(0)}/PVP : le composite (zéolithe modifiée a partie d'attapulгите)/PVP.

ATA_t : Attapulгите traitée.

DD3_t : DD3 traité.

LISTE D'ABREVIATIONS

13X_{DD3(t)}: La zéolithe modifiée à partir de DD3 traité.

13X_{ATA(t)}: La zéolithe modifiée à partir d'attapulgite traité.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est le secret de la vie ou les êtres humains en dépendent dans de nombreux domaines, mais en même temps, elle affecte la qualité de l'eau en évacuant les déchets liquides sans traitement.

Ces dernières années, certains pays sont devenus dépendants des sources naturelles pour le traitement des eaux contaminées, qui comprend l'Algérie, qui contient de nombreux matériaux importants qui protégeront l'environnement au niveau industriel, comme l'industrie textile et l'industrie pharmaceutique.

Pour parvenir à l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, une prise de conscience du problème des polluants organiques et minéraux dans les eaux polluées a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets industrielles d'origine textile ou pharmaceutique. Ces polluants sont essentiellement des composés organiques dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal.

Un traitement particulier est donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement. Plusieurs techniques ont été effectuées afin de réduire ou éliminer ces substances dangereuses telles que : les échanges d'ions [1], la floculation [2], la coagulation [3], l'adsorption sur différents supports [4], le traitement biologique [5] et l'oxydation classique.

De toutes les possibilités, le processus d'adsorption avec les argiles peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. A cet effet, nous nous sommes intéressés à la valorisation d'une argile, l'attapulgite, provenant de la région de Batna (Balcons de Ghoufi). Notre intérêt pour cette argile a été motivé par sa structure particulière caractérisée par la discontinuité au niveau des feuillets octaédriques, conférant à l'attapulgite une morphologie fibreuse ainsi que ses propriétés physico-chimiques recherchées notamment son pouvoir adsorbant et par sa disponibilité en qualité de sédiment naturel.

Notre objectif dans cette étude est de faciliter le traitement des déchets à moindre coût, protéger les ressources en eau de la perte pour l'agriculture, l'irrigation et d'autres domaines, comme l'exploration des argiles dans les régions à proximité et la valorisation de leur importance.

Le premier chapitre de notre mémoire est introductif et bibliographique. Il s'articule autour :

- a) Des généralités sur les argiles (définitions, classifications et structure des minéraux argileux) principalement les argiles cibles de notre étude : kaolin DD3 et l'attapulгите.
- b) Des généralités sur les colorants (définitions, classifications et leurs applications).
- c) De l'adsorption et ses types.
- d) Des effluents industriels précisément textiles et pharmaceutiques

La deuxième chapitre consiste à la préparation des composites (zéolithes 13X et ATA/PVP), ou nous avons également expliqué la caractérisation physicochimique des effluents textiles et pharmaceutiques avant et après traitement, nous avons mentionné les produits et le matériel importants utilisés dans ce travail.

Le troisième chapitre comprend tous les résultats obtenus lors de cette étude et sont discutés par la suite dans une synthèse globale de notre travail. Cette synthèse sera suivie d'une conclusion générale.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PRIMA-TRUST 2024 "**Management of industrial Treated waste water Use as mitigation measures to water Scarcity in climate change context in two Mediterranean regions**", un projet européen de coopération entre les pays européens et méditerranéens.

Références

- [1]. Azam, A., Hamid, A., J. Hazard. Mater. **133** (2006) 167-171.
- [2]. Dusart, O., Marmier-Dussoubs, D., Serpaud, B., La tribune de l'eau. 15-22, **44** (1991).
- [3]. Garcia-Montanõ, J., Domènech, X., Garcia -Hortal, G. A., Torrades, F., Peral, J., J. Hazard. Mater. 484-490, **154** (2008).
- [4]. Wu, C. H., J. Hazard. Mater. 93-100, **144** (2007).
- [5]. Kurbus, T., Slokar, Y. M., Marechal, A. M. L., Dyes Pigm. 67-78, **54** (2002).

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I.1 Les Argiles



Résumé

Le but de ce chapitre est de présenter une mise au point sur les argiles avec un historique général sur les propriétés structurales de la Palygorskite et le kaolin DD3.

I.1.1. Définition :

Du grec "argilo" veut dire matière blanche ou du latin "argila", et de là venu le mot "argile", c'est l'un des composés importants trouvés à la surface de la terre. Il a été utilisé par les humaines dans les temps anciens comme matériaux de base pour fabriquer des tuiles, briques, sculpter des statues et les vaisselles [1].

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels que la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques [2]. En général, il désigne un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur 2 µm [3].

La présence de charge négative sur les feuillets et l'abondance de l'argile dans la nature il a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs dans ce domaine.

I.1.2 Structure des minéraux argileux :

Les feuillets constitués de deux types de couches :

Couche tétraédrique : formés d'un atome centrale de silicium ou d'aluminium entouré par Quatre atomes d'oxygène.

Couche octaédrique : formés d'un atome centrale d'aluminium ou magnésium entouré par Six atomes d'oxygéné ou d'hydrogène.

Les minéraux argileux ou bien les phyllosilicates d'aluminium constituée pour l'association de couches octaédriques disposées de façon à laisser entrer elles une couche octaédrique. L'ensemble du feuillet peut être décrit par la répétition doublement périodique d'une maille plane orthogonale centrée [4].

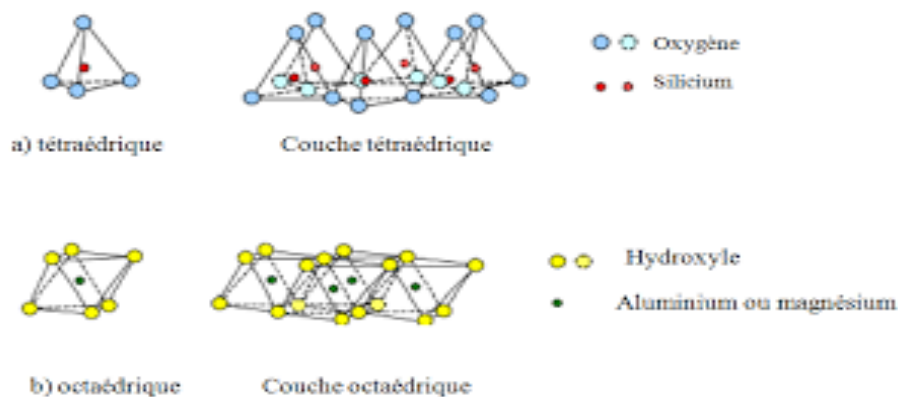


Figure I.1 : Disposition des éléments dans les couches octaédriques et tétraédriques.

Les silicates tel que le talc et la pyrophyllite, il existe des substitutions isomorphes des cations du feuillet par d'autres, pouvant être de charge différente, ceci a pour conséquence de rompre la neutralité électrique du feuillet [4].

Les tétraèdres et les octaèdres constitués des couches avec un agencement.

La charge de la couche dépend de changement des cations dans les couches tétraédriques ou octaédriques, les cations qui sont dans les couches donnent la charge neutre et négative de cette couche.

I.1.3 Différents types d'argiles :

Il y a sept groupes d'argile connue : six groupes constitués de minéraux en feuillets (phylosilicates) et groupe formé de minéraux en lattes.

I.1.3.1 Groupe kaolinite :

C'est une argile blanche on l'utilise en céramique et fabriquer la porcelaine.

La kaolinite est un feuillet empilés à $7A^\circ$ entre chaque feuillet, leur formule est $Si_2O_5Al_2(OH)_4$.

a. L'origine du kaolin :

Le terme kaolin a été utilisé, pour longtemps, pour désigner l'argile chinoise extraite du village « Kauling » [5].

b. Structure du kaolin :

Sont des minéraux à deux couches, couche tétraédrique à cœur de silicium et couche octaédrique à cœur d'aluminium. Le kaolin est utilisé pour blanchir le papier et pour la fabrication de la porcelaine. [6] ses couches sont superposées pour former la structure de kaolinite.

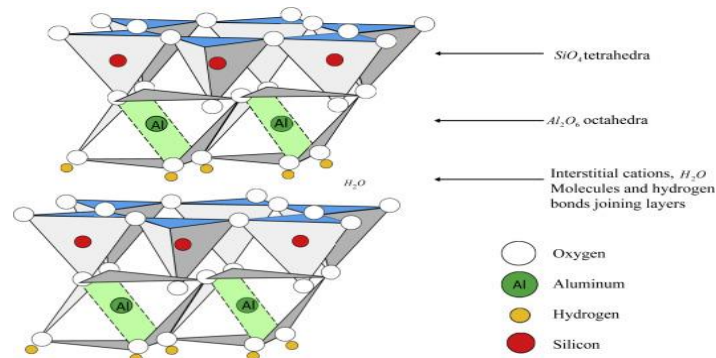


Figure I.2 : La structure de la kaolinite.

c. Propriétés des kaolins :

Tableau I.1 : Les propriétés du kaolin.

La nature	La nature et les diverses dimensions participent à la formation de l'argile, déterminant leurs formes, la surface propre à cette forme, la cristallinité, la charge électrique de la surface et celle de la bordure.
La couleur	Le kaolin pur est de couleur blanche. Cependant la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transitionnels tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes, sulfures et carbonates [7].
La forme et la taille	Les cristaux de kaolinite sont plats en forme de minces feuillets de $\sim 2\mu$ d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés. Le paramètre utilisé pour quantifier la morphologie d'un kaolin varie au fil du temps [8].
La capacité d'échange cationique	La capacité d'échange cationique (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100 g d'argile. Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Pour une kaolinite idéale la valeur de la CEC à un pH donné va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales [9].

I.1.3.2 Groupe de la halloysite :

Comme les kaolinites mais leur emplacement est désordonné, il y a 2 formes d'halloysite : Hydratée, déshydratée.

I.1.3.3 Groupe montmorillonite :

Connu par terre de sommier, utilisée comme détachant et ses propriétés colloïdales lui permettent d'être utilisé énergie civil entre deux feuillets peut mettre plusieurs couche d'eau depuis la séparation de deux feuillets (0,96 nm jusqu'à séparation complet).

I.1.3.4 L'illite :

Du nom de l'état américain de l'Illinois, sont des minéraux à trois couches constituées de trois couches d'octaèdres à cœur d'aluminium positionnées entre deux couches tétraédriques à cœur de silicium [4].

I.1.3.5 Les vermiculites :

Il possède une charge négative et compensée par d'ions magnésium et l'eau d'ions éliminée par réchauffement à plus de 300 °C, utilisé dans le bâtiment comme isolants.

Tableau I.2 : Les différents types d'argiles et leurs caractéristiques [6].

Espèce minérale	Formule chimique	Nombres de couches	La taille	Type
Kaolinite	$Si_2Al_2O_5(H_2O)_2$	Deux couches	7 Å°	Non gonflante
Illite	$KAl_2(OH)_2.(AlSi_3(O.OH)_{10})$	Trois couches	10 Å°	Non gonflante
Montmorillonite	$Si_8Al_4O_{22}(H_2O)_2(H_2O)_n$	Trois couches	10 et 17.5 Å°	gonflante
Bentonite	$(Na, Ca)_{0.33} (Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_n$	Trois couches	14 à 10 Å°	gonflante
Chlorite	$(Fe, Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$	Trois couches	14 Å°	gonflante
Vermiculite	$(Mg, Ca)_{0.7}(Mg, Fe, Al)_6(Al, Si)_8O_{22}(OH)_4.8H_2O$	Deux couches	14 à 10 Å°	gonflante

I.1.4. Classification des argiles :

La classification des argiles dépend de plusieurs variables tels que l'assemblage 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 inter-foliaire (cations, molécules d'eau,.....) [10].

On distingue 3 groupes :

1) Minéraux à 7 Å : (kaolinite, Halloysite, Dombasite,....)

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

2) Minéraux à 10 Å : (Pyrophyllite, illite, Saponite)

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

3) Minéraux à 14 Å : (Chlorites)

Le Feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques inter-foliaires.

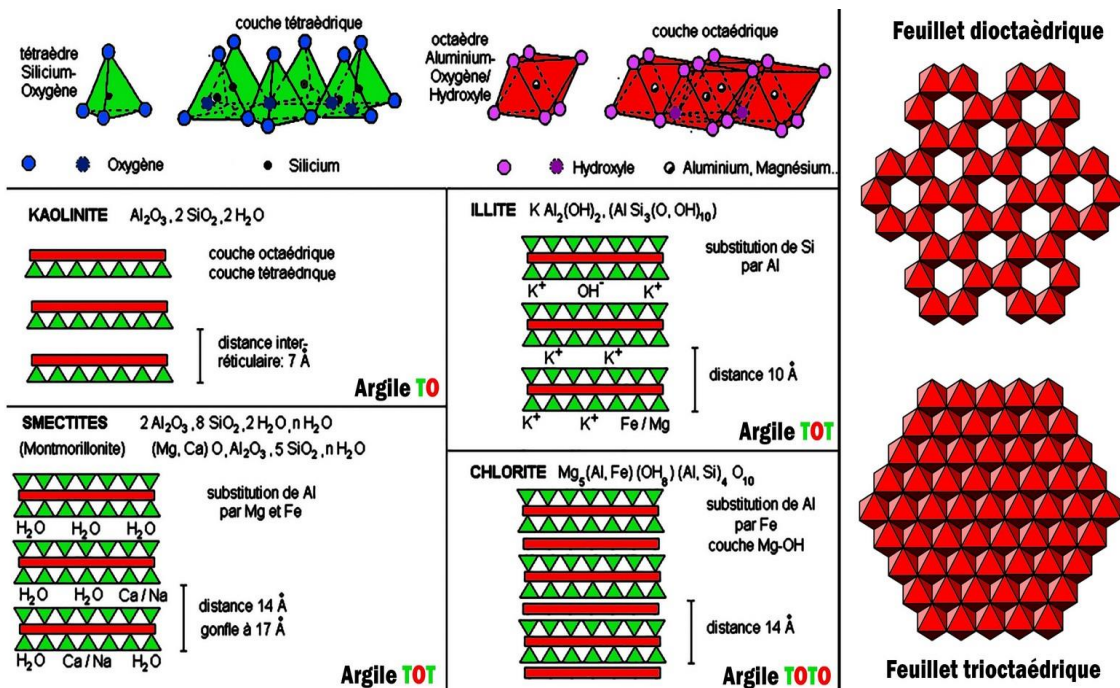


Figure I.3 : Structure des minéraux argileux

I.1.5 L'attapulгите et le kaolin DD3 :**I.1.5.1 L'attapulгите :****I.1.5.1.1 Définition :**

Encore appelée palygorskite (de Palygorsk, province de Perm, ex URSS), l'attapulгите est un minéral argileux qui n'a pas de structure en feuillets ; elle est constituée d'une chaîne de silicate et à la forme d'une aiguille ou d'une tige de l'ordre de 1 à 3 microns de long. D'après les recommandations de l'Association Internationale pour l'Étude des Argiles, le terme "palygorskite" devrait être employé en priorité. Mais on utilise généralement le terme attapulгите" pour qualifier les argiles de ce type exploitées en carrière et ayant des applications industrielles (attapulгите du Sénégal ou des USA par exemple)[11].

Les attapulгите sont des silicates alumino-magnésiens dans lesquels le magnésium et l'aluminium sont en proportions égales. Elles se présentent au microscope électronique sous forme de fibres plates. À l'œil, ce minéral a un aspect papyracé, sauf lorsque son origine est à la limite du domaine hydrothermal et dans ce cas le feutrage de ces fibres lui a valu le nom de "carbone, bois ou liège de montagne ». En 1936, Long Chambon a montré que les attapulгите se rattachent à la série des palygorskite de fersmann.

Les attapulгите sont des minéraux fragiles qui ne supportent aucun transport, mais aussi des minéraux instables hors des conditions physico-chimiques de leur milieu de formation. Ainsi on ne peut les trouver dans les milieux lessivés et d'une façon générale dans les sols où elles s'altèrent très vite donnant communément des montmorillonites in situ. Les attapulгите, comme les sépiolites, sont donc des minéraux de néoformation qui apparaissent dans les sédiments basiques riches en silice et en magnésium, avec généralement une certaine teneur en carbonates [12].

I.1.5.1.2 Propriétés d'attapulгите [13] :**a) Les ions d'oxygène :**

La nature des ions d'oxygène dépend de la charge des sites tétraédriques silicatés. L'oxygène appartient seulement aux groupes siloxane (Si-O-Si) qui sont des bases faibles avec de faibles attracteurs de protons, ceci veut dire que l'ion O^{2-} dans ce cas est hydrophobe. La substitution tétraédrique, qui veut dire que la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} , l'ion O^{2-} devient partagé entre les groupes siloxanes (Si-O-Si) et les groupes alumino-siloxanes (Si-O-Al). Par suite, cet

anion devient attracteur de protons, et forme des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau zéolitiques, et donc, devient hydrophile.

b) Les molécules d'eau :

Deux molécules d'eau de coordination sont liées à chaque cation Mg^{2+} des octaèdres limitent, afin de compléter la neutralité du ruban. Un des protons de chacune des molécules forme une liaison hydrogène avec l'oxygène du voisinage. L'eau représente 20% du poids général de la structure des argiles fibreuses.

c) Les groupes silanols (Si-OH) :

La discontinuité des feuillets de la palygorskite, entraîne une structure incomplète des bandes Si-O-Si. Par conséquent, celles-ci se lient avec des protons ou des hydroxyles, puis, deviennent des groupes Si-OH appelés groupes silanols, qui représentent des sites actifs se situant dans les canaux dits ouverts (ceux de la surface) de la palygorskite.

d) Formation des solutions colloïdales:

Cette propriété se divise en deux grandes catégories, colloïdale et non colloïdale. Les particules sont dispersées dans un milieu liquide, dans la mesure où les aiguilles sont capables d'effectuer un mouvement indépendamment l'une de l'autre. En revanche, la propriété non colloïdale se présente, dans le cas où les aiguilles se jointent entre elles pour donner des particules rigides.

I.1.5.1.3 Propriétés physico-chimiques de l'attapulgite [14] :

a) Hydratation :

Les attapulgites présentent d'importants phénomènes d'échange d'eau réversibles avec

Le milieu. Ces échanges intéressent d'une part l'eau attirée par capillarité à l'intérieur des canaux structuraux. Par contre les molécules d'eau de cristallisation situées en bordure de fibre ne participent pas à ce type d'échanges.

b) Pouvoir agglomérant :

Les attapulgites ont la propriété d'enfermer dans l'enchevêtrement de leurs fibres les particules d'autres substances pulvérulentes conduisant ainsi à des structures relativement

stables, notamment en présence d'eau. Ces argiles seront largement utilisées comme agglomérant de granulés, notamment dans le domaine des engrais.

c) Pouvoir absorbant et adsorbant :

Un grand nombre de liquides, même faiblement polaires, peuvent ainsi être fixés sur l'attapulgite ou la sépiolite, l'eau bien sûr, mais aussi des hydrocarbures, des huiles et les solvants ... etc. Des substances gazeuses peuvent également être retenues au niveau des canaux structuraux, conférant à ces argiles des propriétés purificatrices et désodorisantes.

I.1.5.1.4 La composition chimique d'attapulgite :

Tableau I.3 : Composition chimique d'attapulgite en %W [15].

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
58,10	17,52	4,12	10,35	0,39

I.1.5.1.5 La structure de l'attapulgite :

La coexistence de l'aluminium et du magnésium, dans les couches octaédriques, empêche le développement plan des feuillets et déterminerait une structure en brique creuse [16].

Ce type de structure est appelée une structure à double chaîne, semblable à celle du groupe de minéraux amphiboles. Les structures diffèrent de celles des autres minéraux argileux en ce que les structures sépiolite-attapulgite-palygorskite s'étendent indéfiniment dans une direction faisant des particules en forme de tige, alors que les structures des autres minéraux argileux s'étendent de façon indépendante dans deux directions en formant des particules en forme de plaque [17].

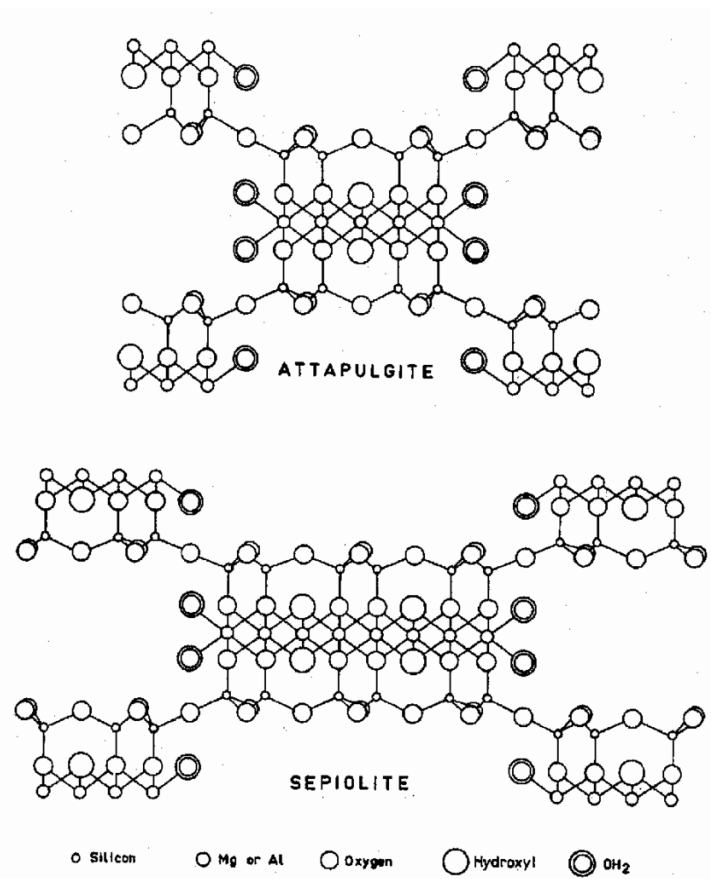


Figure I.4 : Structure de Sépiolite et de l'attapulгите.

I.1.5.2 Le kaolin de Djebel Debbagh (DD3) :

I.1.5.2.1 Définition et composition chimique :

Le kaolin utilisé est extrait d'un gisement de Djebel Debbagh (site N°3), situé à 35 Km au nord-ouest de la ville de GUELMA (Nord-Est de l'Algérie). Cette argile kaolinitique contient environ 38 % en masse d'alumine et près de 40% de silice et présente une perte au feu de l'ordre de 17%. Cette dernière est essentiellement causée par la présence de l'eau structurale et des impuretés organiques. Les roches utilisées sont d'une couleur grisâtre (Figure I.5). Cette coloration est due à la présence, dans sa composition chimique, d'un certain nombre d'éléments colorateurs (Mn, Fe, Ti,) (Tableau I.4). Au toucher, on peut facilement constater qu'il présente une grande aptitude à la friabilité [18].



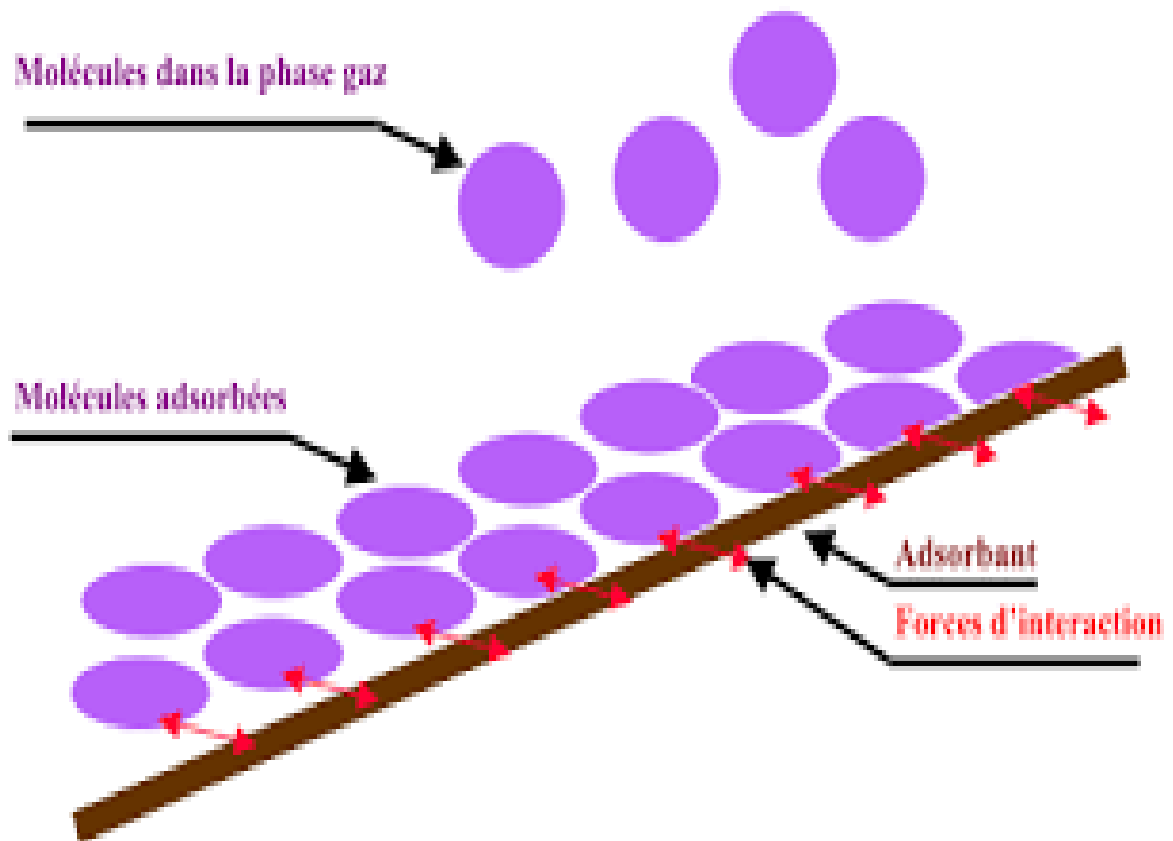
Figure I.5 : Roche du kaolin DD3 (10mm).

Tableau I.4 : Composition chimique moyenne du kaolin DD3.

Composition chimique (%)						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O
39,87	38,36	1,14	0,78	0,24	0,45	0,20
Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	P.F*	Total
0,48	0,02	0,46	0,02	0,01	17,27	99,69

P.F* : Perte au feu à 1000°C

I.2 L'ADSORPTION



I.2.1 l’histoire :

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse, en fin, le terme désorption a été proposé en 1909 par bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [19].

I.2.2 définition :

L’adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d’une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d’un solide, appelé adsorbant ,donc tout atome ou molécule qui s’approche d’une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d’une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène s'appelle « l’adsorption » [20].

I.2.3 Types d’adsorption : Il y a deux types d’adsorption ont été distingués [21] :

I.2.3.1 adsorption physique :

Se fait par des forces d’interactions physiques, elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible.

I.2.3.2 adsorption chimique :

Il y a réaction chimique entre l’adsorbant et l’adsorbat, l’énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison et le processus est alors beaucoup moins réversible, voire souvent irréversible.

Tableau I.5 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [22].

propriétés	l'adsorption physique	l'adsorption chimique
Energie d'adsorption	5à10Kcal /mole	10à100Kcal /mole
La cinétique	Très rapide	Lente
Température de processus	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	chimique
La désorption	Facile	difficile
Energie d'activation	Faible	Elevée
Couche formée	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.2.4 Mécanisme d'adsorption :

Le mécanisme d'adsorption se décompose en plusieurs étapes[23] :

- Transfert de matière de l'intérieur de la solution vers la surface externe du grain.
- Diffusion du complexe dans les pores.
- Adsorption sur les sites actifs du charbon.
- Le régime limitant est un régime mixte de diffusion externe et de diffusion interne avec adsorption.

I.2.5 Les facteurs influençant l'adsorption :

Il y a plusieurs facteurs influençant l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbé, et le plus importants sont :

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 solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux)[24].

La Concentration :

Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [25].

La température :

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius [26].

La masse de l'adsorbant :

L'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [24].

La surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [25].

Le pH :

C'est un facteur très important dans l'étude d'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [24].

La nature d'adsorbât :

Moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. La porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [25].

I.2.6 Isotherme d'adsorption :

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide (C_e) et celle adsorbée sur le matériau (Q_e). Dans cette étude, l'équilibre d'adsorption est analysé par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui sont couramment utilisés par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât [27].

I.2.7 Classification des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et coll. en quatre principales classes [28]:

Classe Langmuir :

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

Classe Sigmoide :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

Classe Haute affinité :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Classe Partition Constante :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

I.2.8 Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée par la relation suivante [29] :

$$Q = (C_o - C_e) * V / m$$

Q : la capacité d'adsorption (mg/g).

C_o : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

C_e : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L).

V : le volume de la solution (L).

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

I.2.8.1. pourcentage d'adsorption:

$$P \% = 100 * (C_o - C_i) / C_o$$

P % : le pourcentage d'adsorption.

I.2.9 Domaine d'application de l'adsorption:

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [26] :

Séchage, Traitement des huiles, Traitement des gaz, Industrie textile, Décoloration et traitement des eaux.

I.3 LES COLORANTS



I.3.1 Généralités sur les colorants :

Un colorant est une substance naturelle ou artificielle, qui a la propriété de donner une coloration permanente au milieu auquel elle est appliquée dans certaines circonstances. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. Les termes industriels modernes définissent le colorant comme un produit qui contient du colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupe, qui facilitent son utilisation [22].

Tableau I.6 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [30].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	(Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	(Methylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	(Dimethylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Iodi (I ⁻)
Methine (-CH=, -CR=)	Bromo (Br ⁻)
Azomethine (-CH=NH)	Chloro (Cl ⁻)

I.3.2 Classification des colorants :

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques) [31].

I.3.2.1 Classification chimique des colorants :

Les colorants sont classés selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

Les colorants anthraquinoniques :

Sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [32].

Les colorants indigoïdes :

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [33].

Les colorants azoïques :

On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces colorants sont impliqués dans un large éventail de domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [34].

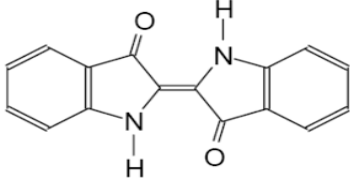
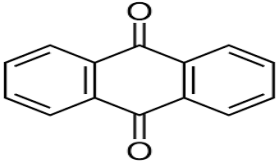
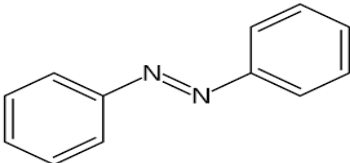
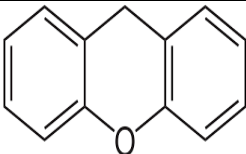
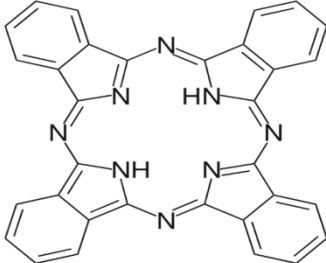
Les colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [35, 36].

Les phtalocyanines :

Ils contiennent un atome métallique central, Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique.

Tableau I.7 : Structure des colorants de classification chimique.

Type de colorant	structure
Les colorants indigoïdes	
Les colorants anthraquinoniques	
Les colorants azoïques	
Les colorants xanthènes	
Les phtalocyanines	

I.3.2.2 Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du

type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [37].

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 [38].

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 [39].

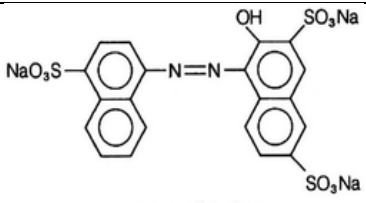
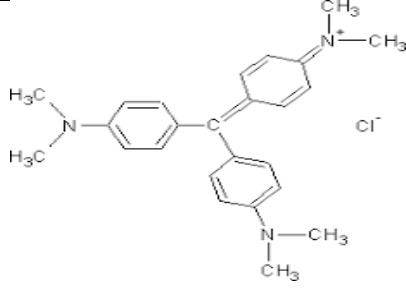
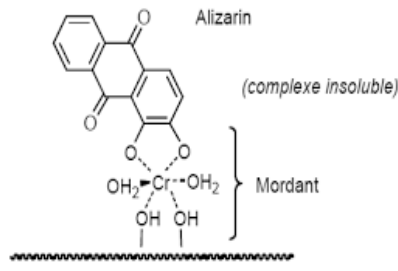
Les colorants à mordants :

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 [40]. On peut distinguer deux types :

Colorants à complexe métallifère type 1:1

Colorants à complexe métallifère type 1:2

Tableau I.8 : Structures des colorants de classification tinctoriale.

Type de colorant	Exemples
Les colorants acides ou anioniques	 <p>C.I. Acid Red 27</p>
Les colorants basiques ou cationiques	 <p>Cl⁻</p>
Les colorants à mordants	 <p>Alizarin (complexe insoluble) Mordant</p>

I.3.3 Application des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [41]:

- L'industrie de matière plastique (pigment).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigment).
- L'industrie pharmaceutique (colorant).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- L'imprimerie (papier, encre)

I.4 les Effluents de l'industrie



I.4.1 Introduction :

L'homme est la principale raison de la production d'eaux usées en déversant l'eau qu'il a utilisée dans de nombreux domaines tels que l'industrie, l'agriculture, diverses installations et lieux où il est situé, où ses propriétés chimiques, physiques et biologiques ont changé.

I.4.2 Les origine des eaux usées :

Les effluents issus des stations d'épuration des eaux usées industrielles et municipales contiennent des quantités non négligeables de polluants organiques, inorganiques et microbiens, qui sont rejetés dans l'environnement par voie directe, ou en suivant la filière de réutilisation. Ces eaux résiduaires constituent l'une des principales sources de contamination des eaux de surface et souterraines [42]. Cette contamination a plusieurs origines :

I.4.2.1 Eaux usées domestiques :

Les eaux usées de la maison ont deux composantes : les eaux vannes et celles du ménage. En moyenne, une quantité de 150 litres d'eau sort comme eaux usées de la maison chaque jour, dont environ 25 % proviennent des eaux vannes et 75 % proviennent des eaux ménagères [43].

I.4.2.2 Eaux usées pluviales :

Les eaux usées pluviales ce sont les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours). Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sortes de déchets minéraux et organiques [44].

I.4.2.3 Eaux usées urbaines :

La pollution des eaux usées urbaines et industrielles se caractérise par : Son état (solide, colloïdal ou en suspension) et sa nature (métal ou organique) [45].

I.4.2.4 Eaux usées industrielles :

Les eaux résiduaires industrielles ou professionnelles sont les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels, ainsi que lors de l'utilisation de ces produits pour la fabrication d'articles de consommation [46].

I.4.2.5 Eaux usées agricoles :

Les eaux usées d'origine agricole sont caractérisées par de fortes teneurs en nitrate et en phosphate. Ces derniers proviennent des épandages d'engrais nitrates et phosphatés sous une forme ou en quantités telles qu'ils ne peuvent plus être retenus par le sol et assimilés par les plantes. Ces eaux conduisent à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des cours d'eau ou des retenues [46].

I.4.3 les effluents industriels :

Les eaux usées industrielles regroupent toutes les eaux qui sont en principe rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement. De façon générale, elles se composent des [47] :

- ♣ Eaux de fabrication.
- ♣ Eaux des circuits de refroidissement.
- ♣ Eaux de lavage des sols et des machines.
- ♣ Rejets des services généraux.

I.4.3.1 les effluents de l'industrie textile :

Les eaux usées industrielles issues de la fabrication des textiles sont généralement alcalines et ont des charges en DBO et DCO très élevées. Les polluants présents dans les effluents de l'industrie textile englobent des solides en suspension, des huiles minérales (des agents anti-moussants de la graisse, des huiles d'ensimage) et des composés organiques. Ainsi les flots d'effluents produits par les processus de teinture sont généralement chauds, colorés et peuvent renfermer des concentrations importantes de métaux lourds et des produits toxiques [48].

a) Les impacts environnementaux :

Les problèmes environnementaux associés à la teneur en colorants résiduels dans les eaux usées constituent une préoccupation importante aussi bien pour l'industriel que pour le législateur environnementaliste. Les effets polluants des colorants dans l'environnement aquatique peuvent être toxiques en raison de leur accumulation dans les sédiments, les poissons et d'autres formes de vie aquatique [49].

b) Les colorants textiles :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancré étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans

l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes [50].

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés 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, à 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, anti malariques, etc.)[51].

c) procédés de traitement des effluents de l'industrie textile :

Le traitement des eaux usées comprend plusieurs étapes : le prétraitement, le traitement primaire, le traitement secondaire, le traitement tertiaire, le traitement des boues, et le traitement des odeurs. Les eaux usées domestiques ou industrielles sont dépolluées avant leur rejet au milieu récepteur, en respectant la convention de déversement [52].

1.4.3.1.1. Les étapes de traitement :

Prétraitement :

Le prétraitement peut comprendre les opérations : (le dégrillage), principalement pour les déchets volumineux, (le dessablage) pour les sables et graviers et (le dégraissage-déshuilage ou d'écumage-flottation) pour les huiles et les graisses [53].

Le traitement primaire :

Après les prétraitements, les effluents conservent une charge polluante dissoute et des matières en suspension. Les procédés de traitement primaire sont physiques, comme la décantation, ou physico-chimique. Ces traitements éliminent 50 à 60 % des matières en suspension [54].

Le traitement secondaire :

Les traitements secondaires également appelés traitements biologiques visent à dégrader la matière organique biodégradable contenue dans l'eau à traiter. Des micro-organismes mis en contact avec l'eau polluée assimilent la matière organique qui, leur sert de substrat de

croissance. L'ensemble de la pollution avec les microorganismes vivants forme la liqueur mixte ou boue biologique contenue dans des bassins de traitement biologique [53].

Coagulation et floculation :

La coagulation-floculation facilite l'élimination de MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de flocons dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tout ou partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales [55]. (Figures 1.6, I.7).

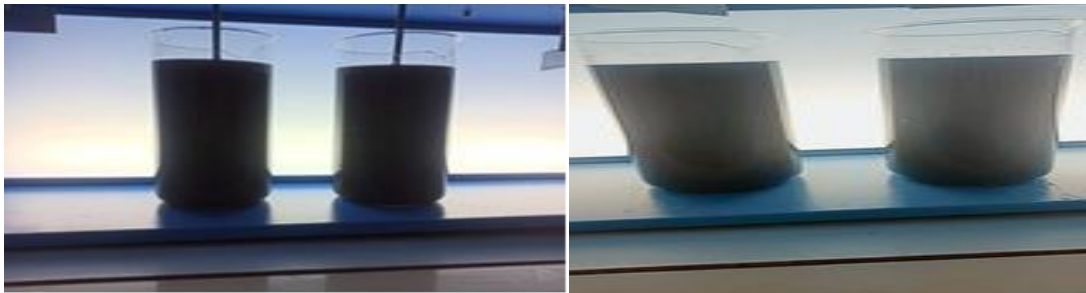


Figure I.6 : Effluent avant coagulation/floculation **Figure I.7 :** Effluent après coagulation/floculation

La coagulation et la floculation se définissent ainsi [56]:

Coagulation:

Processus comportant, en premier lieu, la déstabilisation d'une suspension colloïdale, et, en second lieu, l'agrégation des particules en petits amas, ou flocons, sous agitation et sous l'action du mouvement brownien.

Floculation:

Processus de grossissement et d'uniformisation des flocons sous l'influence d'un brassage modéré.

Les coagulants et les floculants chimiques :

Plusieurs agents chimiques peuvent être employés dans le procédé de coagulation-floculation.

Les sels métalliques sont indéniablement les coagulants les plus utilisés dans le monde actuellement. Récemment, plusieurs types de coagulants et de flocculants inorganiques sous formes de polymères ont été développés et sont maintenant largement utilisés en Chine, au Japon, en Russie et Europe de l'Est. D'autres recherches montrent que l'utilisation de polymères d'origine biologique est une avenue forte prometteuse [57].

Tableau I.9 : Dérivés des sels d'aluminium et de fer

Sels d'aluminium	Formule chimique	Sels de fer	Formule chimique
Sulfate d'aluminium (alun)	$Al_2(SO_4)_3$	Chlorure ferrique	$FeCl_3$
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	Sulfate ferrique	$Fe_2(SO_4)_3$
Aluminate de sodium	$NaAlO_2$	Sulfate ferreux	$FeSO_4$

I.4.3.2 les effluents de l'industrie pharmaceutique :

a) Introduction :

Depuis les années 80 et grâce, notamment, aux progrès de l'analyse physico-chimique, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement ; et leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976. De nombreux travaux ont depuis lors confirmé l'ubiquité des substances médicamenteuses dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface [58].

b) Définition :

Les effluents pharmaceutiques sont par ailleurs généralement riches en matières solubles (sulfates notamment) et en suspension, ainsi qu'en substances organiques toxiques et réfractaires au traitement biologique, notamment des composés aromatiques. Les effluents pharmaceutiques sont souvent caractérisés par une forte DCO et un ratio DCO/DBO5 élevé [59].

c) L'origine des molécules pharmaceutiques :

Les origines des molécules pharmaceutiques La présence de composés pharmaceutiques dans les eaux peut s'expliquer par (04) voies d'entrée [60] :

Les rejets d'excrétion :

La première voie, majoritaire, est celle de l'excrétion (domestique) des médicaments et de leurs métabolites après utilisation par les patients. Après le passage dans le corps, les substances actives contenues dans les produits pharmaceutiques sont excrétées soit sous une forme active inchangée soit sous la forme d'une substance métabolisée. Ainsi, la quantité retrouvée dans les eaux dépend donc, pour cette voie d'apport, de la consommation faite par la population. Celle-ci augmentant, les quantités consommées et rejetées, ne font que croître.

Les rejets des établissements de soins :

La seconde voie d'apport est constituée par les rejets des établissements de soins. C'est une source particulière de contamination car les eaux usées de ces établissements ont un profil spécifique et contiennent en quantité plus importante des antibiotiques, des anti-infectieux, des produits de contraste iodés et des anticancéreux. Elle a été estimée à travers plusieurs études à environ 20 % de l'ensemble des apports de polluants pharmaceutiques. Les effluents n'étant pas traités sur place, ces rejets se retrouvent dans les STEPs (Stations de Traitement d'Épuration).

Les rejets d'élevages :

La troisième voie d'apport est constituée par les rejets des médicaments non utilisés. Ces médicaments sont éliminés de façon inappropriée dans les éviers et les toilettes terminent eux aussi dans les eaux d'égouts municipaux. Les installations conventionnelles de traitement des eaux d'égout, y compris les procédés par boues activées, n'éliminent pas complètement les produits pharmaceutiques des eaux usées : les taux d'élimination oscillent entre moins de 20% et plus de 80% pour certains produits pharmaceutiques.

Les rejets d'origines industrielles :

La dernière voie d'apport concerne les effluents des industries qui produisent les différentes molécules pharmaceutiques. Ce type de production, fait l'objet d'un contrôle sévère de ses

effluents après traitement dans les pays développés ; ce n'est pas encore le cas dans les pays émergents où sont fabriqués beaucoup de médicaments génériques.

d) les substances pharmaceutiques :

Les substances pharmaceutiques ont été considérées comme des polluants potentiels de l'environnement lorsqu'elles se retrouvent dans les eaux de rejet. Les effluents pharmaceutiques sont générés par les industries pharmaceutiques, ils proviennent principalement des procédés industriels dont l'eau fait partie intégrante tel que le procédé de production ou de nettoyage. Ces effluents chargés des différents produits utilisés dans le processus de fabrication (principe actif, excipients, solvants...) doivent être traités et épurés avant d'être rejetés ou recyclés [61].

Classification des substances pharmaceutiques :

Elles sont classées selon [62] :

- _ L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...).
- _ Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...).
- _ Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants).
- _ Leurs propriétés physicochimiques.
- _ Leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques.

Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre.

Impact sur l'environnement :

Les produits pharmaceutiques (à usage humain et vétérinaire) sont rejetés dans l'environnement depuis des décennies. Cependant, on ne s'intéresse à leur présence et à la quantification de leurs teneurs dans les milieux aquatiques que depuis quelques années. Les questions que les scientifiques se posent vis-à-vis de l'impact des pharmaceutiques sur les écosystèmes et sur la santé humaine sont justifiées par :

- la présence de ces substances du fait de l'utilisation en continu tout au long de l'année malgré des concentrations observées généralement « faibles » (de l'ordre du ng/l jusqu'au µg/l) dans les eaux de surface, le rejet diffus et continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique leur confère un caractère de pseudo-persistence.

- leurs propriétés pharmacologiques et toxicologiques :

Les molécules contenues dans les produits pharmaceutiques sont conçues soit pour être très actives et interagir avec les récepteurs présents dans l'organisme humain (ou animaux) soit pour avoir des effets toxiques sur des organismes susceptibles d'affecter la santé, tels que les bactéries, les champignons et les parasites. Il est également possible que les produits pharmaceutiques puissent avoir des effets négatifs sur l'environnement aquatique et terrestre [63].

Chapitre II

Etude expérimentale

Résumé

Le but de ce chapitre est de présenter méthodes de préparation, de traitement et d'évaluation des adsorbants dans le traitement des effluents textiles et pharmaceutiques (Diaphal, Neurovit) ainsi nous décrivons le protocole expérimental utilisé pour les expériences de l'adsorption de Rouge Congo et les effluents sur le kaolin naturel DD3, l'Attapulgite et les zéolithes 13X synthétisées à partir d'Attapulgite et DD3.

II.1 Préparation des adsorbants

II.1.1 Présentation des adsorbants étudiés :

II.1.1.1 Les adsorbants naturels :

a) Le kaolin de Djebel Debbagh ou kaolin DD3 :

Le gisement de Djebel Debbagh couvre une superficie de 391 hectares. Il se situe à 17 km de la ville Hammam Debbagh, chef-lieu de commune. Les Kaolins de Djebel Debbagh existent dans des poches (karst) dont la couleur est grise vue le taux élevé d'oxyde de manganèse qui varie de 0,56 à 3%. Toutefois, ces gisements sont très riches en alumine 36 à 40%. Actuellement, la ville de Guelma dispose de 74 cavités karstiques localisées dans les calcaires du crétacé inférieur.

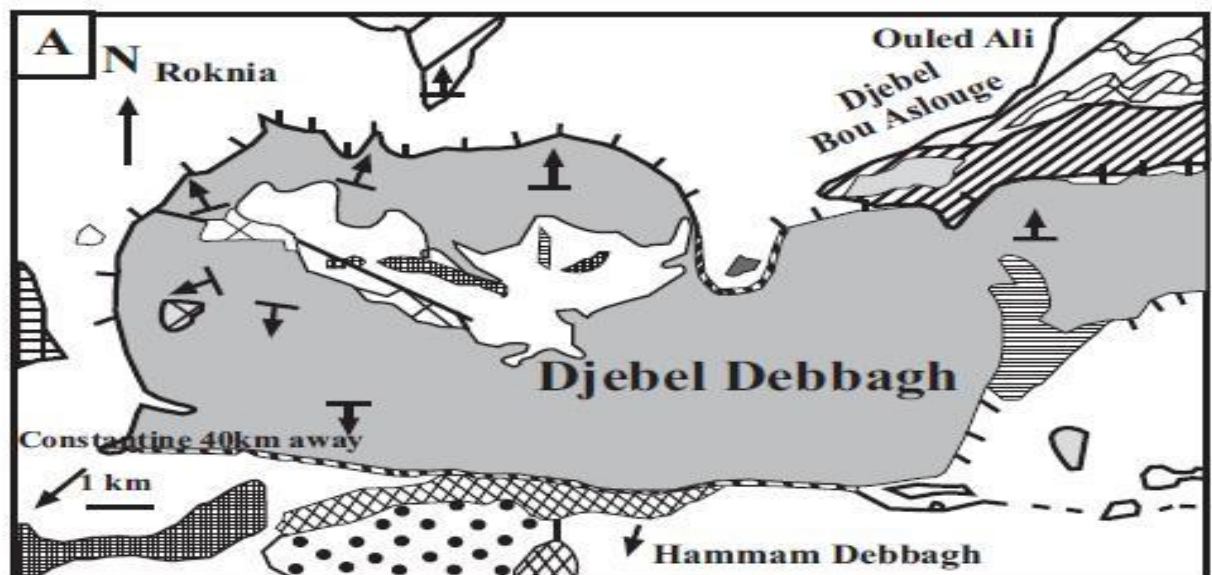


Figure II.1 : Localisation du kaolin de Djebel Debbagh.

b) L'attapulgite du Ghoufi (Batna) :

La palygorskite (Attapulgite) étudiée a été prélevée dans une couche sédimentaire lenticulaire subhorizontale du Lutétien (Éocène), qui fait partie des formations constituant le cœur du synclinal de Ghassira, près des balcons d'El Ghouf (35°03'29" N, 6°10'07" E), variant en épaisseur de 1 à 5 m et plusieurs centaines de mètres Longueur[64].



Figure II.2 : Les balcons du Ghoufi.

II.1.1.2 Les adsorbants synthétisés : Les zéolithes de type 13X

La structure du tamis X, noté également NaX, connu chez Linde sous la dénomination commerciale de 13X, est identique à celle du tamis Y et à celle de la Faujasite naturelle. Elle présente une structure en cages elles-mêmes organisées autour de super cages dont le diamètre d'entrée peut atteindre 7.4 Angstrom. La Faujasite 13X étudiée a des tailles intérieures de cage de l'ordre de 13 Å (diamètre d'entrée 7.4 Å). C'est donc une zéolite très poreuse (masse volumique de 1.93 g/cm³).



Figure II.3 : La Faujasite vue sous binoculaire et au microscope électronique.

- a) La zéolithe 13X synthétisée à partir du kaolin DD3
- b) La zéolithe 13X synthétisée à partir de l'attapulgite

II.1.2 Préparation des adsorbants :

II.1.2.1 Traitement préliminaire du kaolin DD3 :

Lors de cette phase de traitement préliminaire, les argiles se débarrassent des cristallines telles que le quartz, calcite, feldspath... parmi les principales opérations préliminaires nous citons les suivantes:

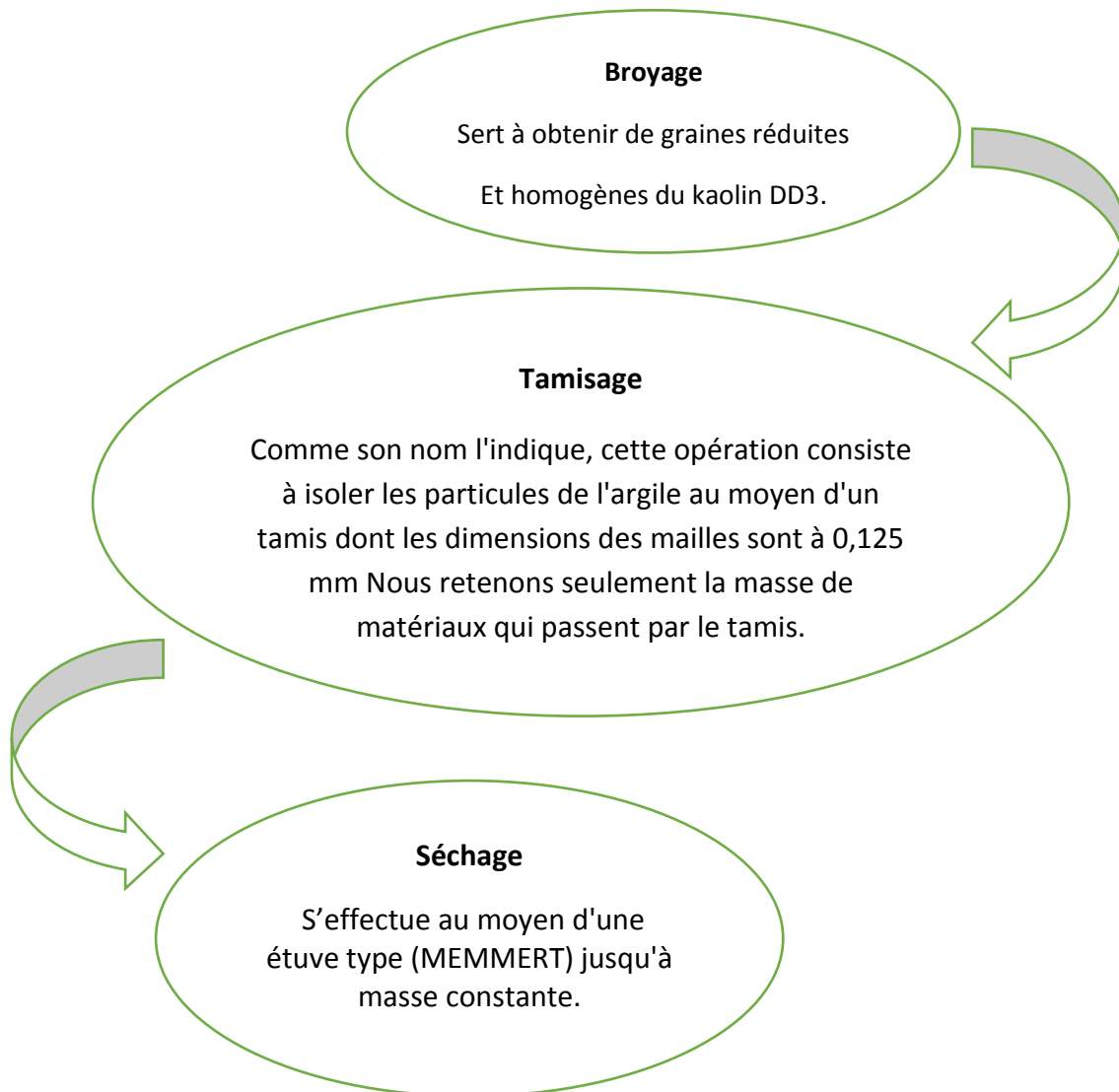


Figure II.4 : Traitement préliminaire du kaolin DD3.

II.1.2.2 Traitement préliminaire d'attapulгите :

Comme première étape, avant d'entamer le processus de traitement dit préliminaire, nous tenons à préciser que l'attapulгите est traitée comme suit:

1. Concassage des morceaux d'attapulgite par un mortier.
2. Broyage d'attapulgite étudiées.
3. Séchage dans l'étuve pendant 24 heures.
4. Tamissage de la poudre d'attapulgite (tamis de 0,02 mm).

II.1.2.3 Synthèse de la zéolithe 13X à partir du kaolin DD3 et d'attapulgite :

L'échantillon de zéolithe 13X a été préparé en utilisant du kaolin DD3 et l'attapulgite.

a) Fusion alcaline : Un rapport de 2 :1 d'hydroxyde de sodium a été mélangé avec le kaolin dans un creuset à 200 °C pendant 4 heures. Puis le mélange a été refroidi à la température ambiante et broyé.



Figure II.5 : Fusion alcaline du kaolin.

b) Homogénéisation : L'eau distillée a été ajoutée à ce mélange puis agité vigoureusement pendant 2 h à 50 °C (800tr/min).

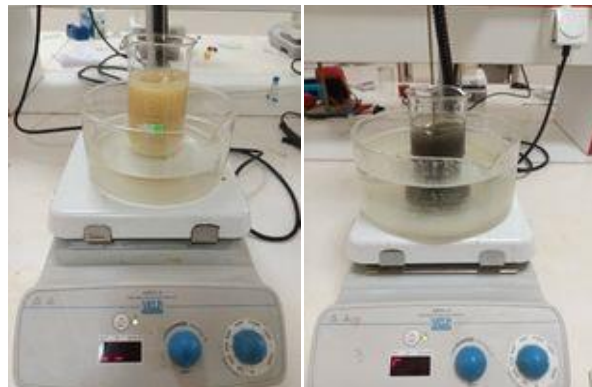


Figure II.6 : Homogénéisation d'attapulgite et DD3.

c) **Cristallisation** : Le produit obtenu est cristallisé à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 8 heures.



Figure II.7 : Cristallisation des zéolithes 13X.

d) **Finalement** : Le solide a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à un $\text{pH} = 8$ et séché à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figure II.8 : Filtration et lavage de la zéolithe 13X



Figure II.9 : Séchage de la zéolithe 13X

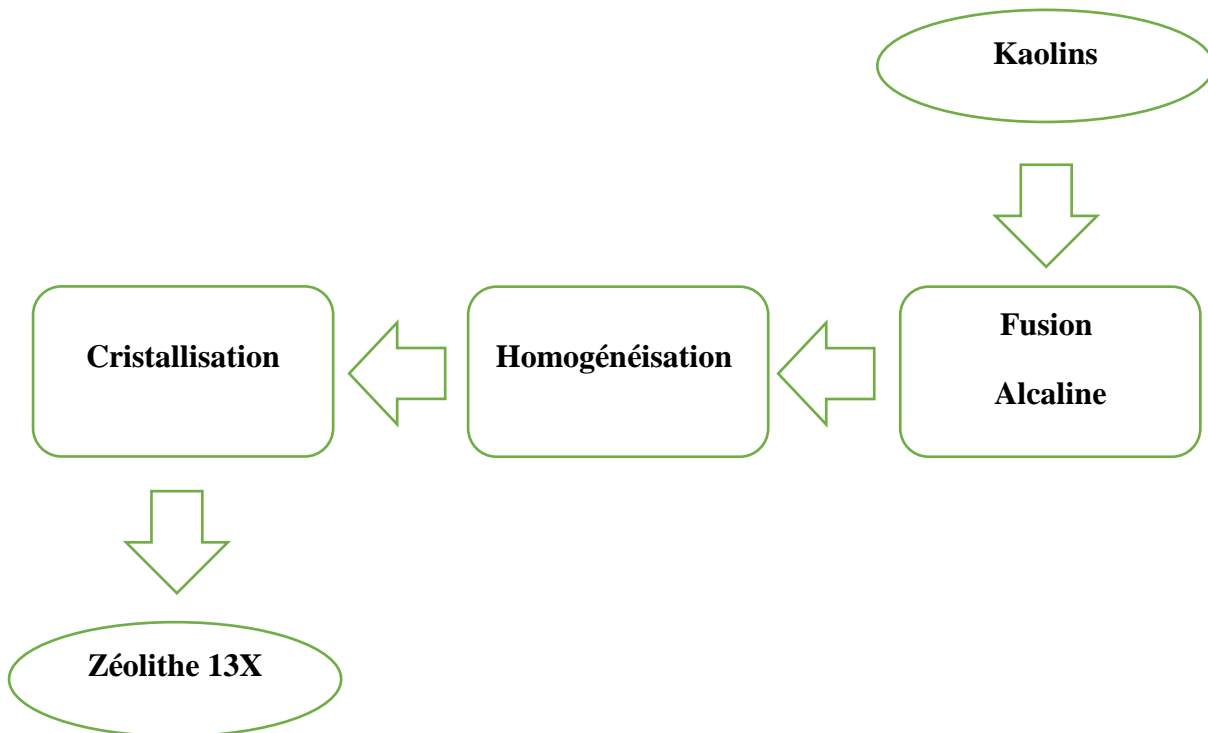


Figure II.10 : Etapes de synthèse de la zéolithe 13X.

II.1.3 Préparation de composite zéolithe 13X/PVP et la palygorskite /PVP « poly (N-vinylpyrrolidone) :

Le domaine de l'adsorption ou l'enrobage des polymères neutres est davantage étudié

L'objectif ciblé par la présente recherche est l'amélioration des propriétés d'adsorption des zéolites 13X et l'attapulgite en y incorporant du polymère. Le polymère opté est le poly (N-vinylpyrrolidone).

Le poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) est un polymère hydrosoluble obtenu par polymérisation du monomère N-vinylpyrrolidone. Le PVP est un polymère inerte, non toxique, résistant à la température, stable au pH, biocompatible et biodégradable qui aide à encapsuler et à traiter les médicaments hydrophiles et lipophiles. Ces avantages permettent à la PVP d'être un excipient polyvalent dans le développement de la formulation de systèmes de distribution contrôlés classiques à nouveaux. La PVP a des propriétés accordables et peut être utilisée comme composant de renfort pour l'administration de gènes, les implants orthopédiques et les applications d'ingénierie tissulaire. Basé sur différentes masses moléculaires et formes

modifiées, PVP peut conduire à des caractéristiques bénéfiques exceptionnelles avec des propriétés chimiques variables [65].

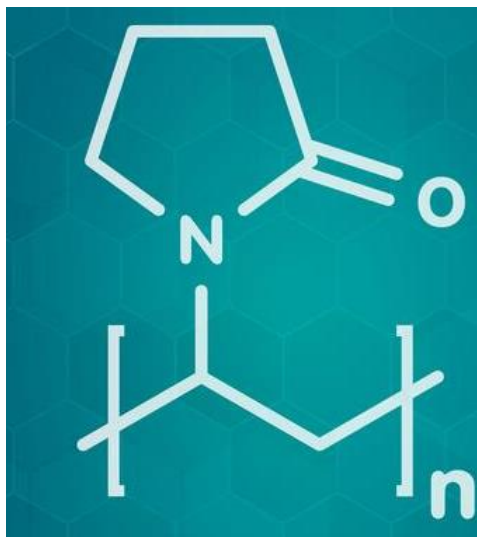


Figure II.11 :Structure chimique du poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP).

II.1.3.1 Mode opératoire :

Les composites zéolithes 13X/poly (N-vinylpyrrolidone) et Attapulgate/ PVP ont été préparé à pH libre. Une concentration constante en zéolithe 13X ou l'attapulgate de 200 g/L a été utilisée avec 60g/L de PVP. Après 24 heures d'agitation de zéolithe13X ou l'attapulgate, on ajoute goutte à goutte la solution de poly (N-vinylpyrrolidone) et on laisse le mélange sous agitation modérée pendant 24 heures. A la fin de la réaction, la phase solide est séparée par centrifugation à une vitesse de 3700 tours/min pendant 20 min. Le composite obtenu est lavés plusieurs fois et séché à l'aire libre pendant 24 heures et broyer.

II.2 Application du kaolin DD3, de l'attapulгите et de la zéolithe 13X dans l'adsorption

II.2.1 Adsorption du Rouge Congo (RC) par les kaolins DD3, l'attapulгите et la zéolithe 13X :

II.2.1.1 Présentation du Rouge Congo (RC) :

Le Rouge Congo est un colorant anionique (acide) appartenant au groupe azoïque. Sa formule chimique est $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ (Fig. II-4) et sa masse molaire est de $696,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il a de nombreuses utilisations dans les produits chimiques industriels. En utilisant le spectrophotomètre UV 1700 PRIM (SECOMAM) pour étudier son spectre ultraviolet visible dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 750 nm, il est possible de déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance, $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$.



Figure II.12 : le Rouge Congo.

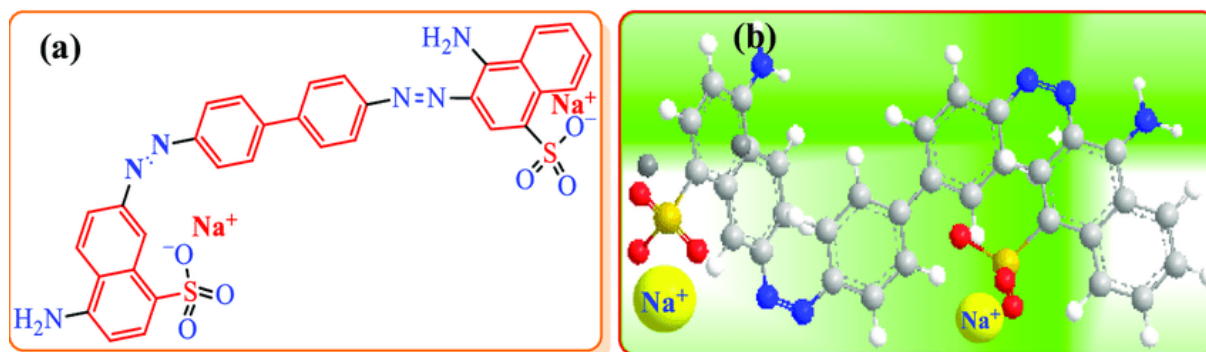


Figure II.13 : (a) : La structure chimique et (b) : La structure 3D de la molécule du Rouge Congo.

II.2.1.2 Les propriétés physico-chimiques du RC :**a) Les propriétés chimiques :****Tableau II.1 :** Les propriétés chimiques du RC.

Nom	Rouge Congo
Nom chimique	3,3'-[[1,1'-biphényl]-4,4'-divibis (azo)] bis (4 aminonaphtalène-1-sulfonate) de disodium
Synonyme	Direct Red 28
Formule chimique	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	696,663
λ max (nm)	500

b) Les propriétés physiques :**Tableau II.2 :** Les propriétés physiques du RC.

T° fusion	> 360 °C
Pression	760 mm Hg
solubilité	25 g.l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool

II.2.1.3 le protocole expérimental d'adsorption :

L'objectif ciblé par le présent protocole est l'étude de l'influence de différents paramètres physico-chimiques (pH, température, masse de l'adsorption et la concentration initiale) sur les interactions des polluants colorés avec les kaolins naturels DD3, attapulgite et les zéolithes synthétisés 13X. L'étude de l'impact de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur les adsorbants préparés sert à examiner l'influence du facteur temps de contact sur leur rétention et de déterminer les quantités fixées de l'adsorption mis en contact pendant 240mn d'agitation. Ce temps semble suffisant afin d'avoir un équilibre complet de l'interface colorant/adsorbant.

Une masse de l'adsorbant est mise en contact avec 200ml de solution de concentration initiale du colorant $C_0=20$ mg/L. L'ensemble est mis à une vitesse d'agitation de 450 tours par minute pendant 240 minutes à température 22 °C et à pH libre. Des aliquotes de 2 ml de la solution ont été prélevés à des intervalles de temps appropriés et ont été centrifugés pendant 15 min à 3700 tours /min. Le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV – Visible à une longueur d'onde λ maximale du colorant (500 nm).

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer –Lambert, et ainsi déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$Q_t \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_t) * V / m$$

$$P \text{ (%) } = (C_0 - C_t) * 100 / C_0$$

Avec:

Q_t : 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

V : Volume de la solution (L)

m : Masse du support (g)

II.2.2 Traitement de l'effluent par DD3, l'attapulgite et la zéolithe 13X :

II.2.2.1 L'effluent textile :

L'effluent textile utilisé pour ce travail a été prélevé du complexe textile industriel Batna qui est une entreprise appartenant au groupe **EPE -EATIT -SPA** de Batna et dont le siège est situé à la zone industrielle de Batna. Créé en 1963 pour objectif de produire des tissus de différentes gammes par transformation de la matière première importée constituée de coton à fibre courte.

a) Traitement d'effluent par coagulation / floculation :

Le processus de coagulation a été effectué à l'aide d'un jar test AQUALYTIC conformément à la procédure standard (ASTM D2035:2008) qui se présente en trois étapes:

- Il y a d'abord la phase de coagulation, une période de mélange rapide (à 120 tr/min) de l'effluent textile avec $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ d'une concentration connue pendant 5 min. La solution d'eau et de particules en suspension est déstabilisée; les charges de répulsions sont annulées, et les particules peuvent s'attirer entre elles.
- La phase de floculation est d'une période de mélange lente de 30 min à 40 tr/min pour induire la formation de floccs.
- La phase de sédimentation dure 40 min sans agitation.

Le surnageant de chaque bécher, à 4 cm de la surface, a été recueilli et analysé par la suite (Figure II.14).

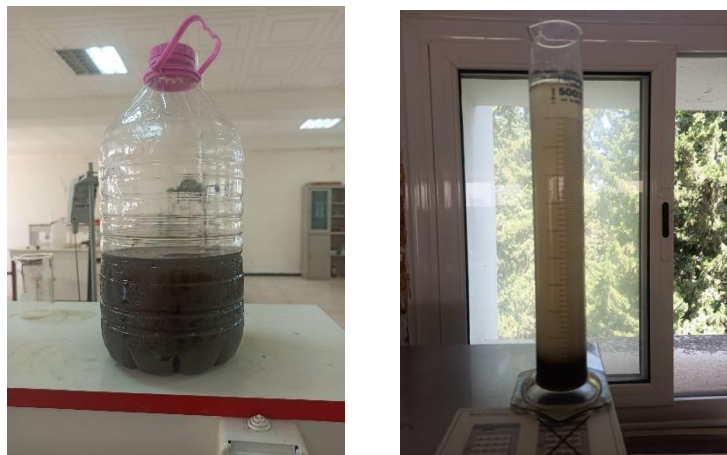


Figure II.14 : Coagulation / floculation d'effluent.

b) le protocole expérimental d'adsorption d'effluent :

Une masse de d'adsorbant et mise en contact avec 200 ml de l'effluent textile prétraité par coagulation et floculation. L'ensemble est mis à une vitesse d'agitation de 400 tr/min pendant 24 heures à température 20°C et à pH libre.



Figure II.15 : Protocole expérimental de traitement d'effluent

II.2.2.2 Les effluents pharmaceutiques :

Les effluents étudiés sont fournis par la société de SAIDAL de Annaba. Les essais sont réalisés au niveau du laboratoire de notre université.

Diaphal : C'est un diurétique de l'anse utilisé pour traiter la haute pression sanguine ou la rétention d'eau (enflure) associée avec l'insuffisance cardiaque congestive, les maladies du foie ou une maladie rénale. Le médicament empêche votre corps d'absorber trop de sel. En conséquence, il permet le sel à passer dans votre urine. Il est également utilisé pour contrôler l'hypertension artérielle. Œuvres furosémide en augmentant la quantité d'urine produite et excrétée, et en supprimant l'excès d'eau (œdème).

Neurovit : C'est un antihistaminique dont l'action s'exerce par inhibition ou suppression de l'action de l'histamine par compétition au niveau du récepteur H1. Son action antiallergique est associée à une action antiprurigineuse marquée. Le principe actif de cette spécialité peut entraîner une stimulation de l'appétit en cas d'anorexie, en supprimant les effets de la sérotonine. Les vitamines B1, B2, B6 et P.P peuvent avoir un effet sur la croissance et la régénération cellulaire, dans l'hématopoïèse et la production d'énergie et des anticorps, dans la trophicité et le fonctionnement du système nerveux.

a) Mode opératoire :

Une masse d'adsorbant est mise en contact avec 200ml de l'effluent. L'ensemble est mis à une vitesse d'agitation de 400 tours par minute pendant un temps de contact de 24 heures à température 20°C et à pH libre.

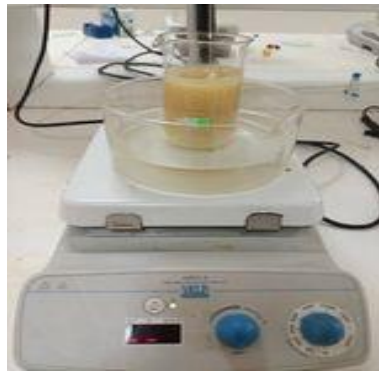


Figure II.16 : Protocol expérimental de l'adsorption d'effluent pharmaceutique.

II.3 Caractérisation physico chimique des effluents industriels

II.3.1 La demande chimique en oxygène (DCO) :

La DCO est une mesure de toutes les matières organiques (ou presque) contenues dans les eaux naturelles ou usées, qu'elles soient ou non biodégradables. Elle correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader la totalité de la matière organique par voie chimique.

La mesure se fait avec un photomètre incorporé par un thermo réacteur avec des kits contenant des réactifs, la DCO a été déterminée par l'oxydation en milieu acide par l'excès de dichromate de potassium en présence du sulfate d'argent et l'acide sulfurique pendant 2 heures à 148°C.



Figure II.17 : Photomètre DCO

II.3.2 La demande biologique en oxygène (DBO₅) :

Elle correspond à la quantité d'oxygène qu'il faut fournir à un échantillon d'eau pour minéraliser la matière organique par voie biologique. La durée d'incubation de l'échantillon

est de 5 jours à une température de 20°C. La mesure de cette DBO₅ permet d'évaluer le contenu d'une eau en matières organiques biodégradables.



Figure II.18 : DBO mètre

II.3.3 Les tests des nitrites, ammonium, sulfate et phosphates :

Elles ont été réalisées au laboratoire d'hydraulique(LGCH). Ces quatre éléments chimiques sont mesurés par l'instrument de mesure photomètre; incorporé par un thermo réacteur sous l'action des réactifs du test en kit. Le photomètre permet de déterminer la concentration de nombreux paramètres. Le principe de base est le suivant: La détermination de la concentration de la substance qui est analysée par l'action des réactifs du test en kit en formant des complexes.

Mode opératoire :

Un volume de l'effluent textile ou pharmaceutique additionné à une quantité de réactifs (chaque test concerne des réactifs bien spécifiques)

Ammonium : couleur rose

Nitrite : couleur jaune foncé

Sulfate : couleur rouge

Phosphate : couleur jaune claire.

Références

Bibliographiques

Chapitre I

- [1]. S. Caillere. S, Henin, M Rautureau, « Minéralogie des argiles » 2ème Ed. Masson, (1982).
- [2]. O. Ferandon, G. Mas, M.T. Waais, Tribune de l'Eau, 51 (1998), p. 25
- [3]. S, Khoulouchi « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie (2007)
- [4]. A, Decarreau, (société française de minéralogie et de cristallographie et groupe français des argiles, 1990)
- [5]. P.Y.Chen, M. L. Lin, Z. Zheng, On the origin of the name kaolin and kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China, Applied Clay Science, 1997, Vol.12, pp.1-25
- [6]. Charles N., Colin S., Gutierrez T., Lefebvre G. Kaolin et argiles kaoliniques
Février 2018
- [7]. J.M, Cases, et al., Methods of Analysing Morphology of Kaolinites: Relations Between Crystallographic and Morphological Properties. Vol. 21. 1986. p. 55-68.
- [8]. P, Aparicio, et al., Mineralogical Interference on Kaolinite Crystallinity Index Measurements. Vol. 47. 1999. p. 12-27.
- [9]. Taboada, T. rivas, A. saavedra, M.Araujo, A.Arguelles , (A fuzzy expert system application to the evaluation of ceramic and paper quality kaolin) , applied clay science , (2006) , 287-297.
- [10]. Z, Kara, S, Ben Hachade, (Elimination d'un micro polluant organique par une argile Brute et modifiée), Université Mohamed de M'sila, 2019.
- [11]. I, Dhossouvi, (Etude du phénomène de gonflement lie à la perméabilité des sols argileux : cas de la commune de houeyogbe), université d'abomey-calavi, Année Académique 2016 – 2017.
- [12]. J.-P. Vernet, Bulletin du Groupe français des Argiles(Néoformation d'attapulgitite dans le bassin molassique suisse), Année 1967 19-1 pp. 107-113.

- [13]. L, DALI YOUCEF (Purification Et Caractérisation De L'attapulгите Algérienne. Application A L'adsorption Du Bleu De Méthylène), Mémoire Pour l'obtention du diplôme de Magister Université D'Oran Faculté des Sciences Département de Chimie, Soutenu le 04/06/ 2012.
- [14]. L, Boudriche, (Etude Physico-Chimique D'une Attapulгите Algérienne), THESE Présentée pour l'obtention du grade de Doctorat, université des sciences et de la technologie houari Boumediene, faculté de chimie, Soutenu publiquement, le 24 Octobre 2010.
- [15]. M, BEN SIRADJ, (Effet De La Nature Et Du Traitement De Fibre Végétale Sur Le Comportement De Brique De Terre), Mémoire De Fin D'étude, Mohamed Boudiaf Université of M'sila, 2019 / 2020.
- [16]. G, Millot, P, Elouard, J, Lucas, M, Slansky, Une séquence sédimentaire et géochimique des minéraux argileux: montmorillonite, attapulгите, sépiolite ,Bulletin du Groupe français des Argiles 12 (7), 77-82, 1960.
- [17]. W, Arthur White, E, Pichler, Water-sorption characteristics of clay minerals, Circular no 266, 1959.
- [18]. K, Mostafa, (élaboration et caractérisation thermomécanique de réfractaires a base de kaolin dd3), Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif Ufas (Algérie), 26 / 04 / 2008.
- [19]. E, Errais, (géochimie de l'environnement), réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse du diplôme de docteur de l'université de Strasbourg 21/03/2011, P47, 58, 59
- [20]. S, Ouikene , N, Chemeur, (Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive). Thèse de master , université mouloud mammeri tizi ouezo 2015.
- [21]. S, knani, (Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique) , thèse de doctorat 2007.
- [22]. I, Mihoubi, (Application de la méthode du plan d'expériences pour la modélisation du phénomène d'adsorption) , thèse de master , université adrar , p 6 , 2020 .

- [23]. M Zarrouki et G Thomas, (Etude de l'adsorption de complexes cyanurés sur charbon actif) , Département de Chimie-Physique des Processus Industriels Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France.
- [24]. A, Bendada, (Elimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur un déchet naturel (Tiges des dattes)) , mémoire de master , université larrbi ben mehidi oum el bouaghi , 2015/2016 .
- [25].R, Bounif, (Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène.) , mémoire de master , Université Akli Mohand OULHADJ – BOUIRA , p 4.5 , 2017.
- [26]. O, Bassalah , A, Ramdani, (Optimisation des paramètres d'adsorption d'un colorant par charbon actif) , mémoire de master , Université Ahmed Draïa Adrar , 2020/2021 .
- [27]. N Fayoud , S Alami Younssi , S Tahiri, A Albizane, (Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)) , J. Mater. Environ. Sci 6 (11), 3295-3306, 2015 .
- [28]. F, zahaf, (Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants) , thèse de doctorat , université mustapha stambouli de mascara , 2016/2017.
- [29]. N, Boualla , A, Benziane, (Etude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran) , Laboratoire de Géologie Appliquée, Faculté d'Architecture et de Génie Civil, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, U.S.T.O.M.B, BP1505 EL MNAOUER ORAN, Algérie , 2011.
- [30]. N, Belaref, I, Zaroud, (Adsorption De Rouge Congo Sur La Silice Activee) mémoire de master, 2016 / 2017.
- [31]. M, Kemoum, I, ben khalfallah, (recherche et isolement de nouvelles souches pour le traitement des eaux textiles) mémoire de master, 2019.
- [32]. H. Ben Mansour et al.Revue des Sciences de l'Eau 24(3) (2011) 209-238
- [33]. A, Bengrine. (Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane- Bentonite), Mémoire de Magistère, Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen, 2011.

- [34]. S, Guettari. K, Benkhatou, (Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master), Université des Sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf, 2013/2014.
- [35]. E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res.* 39 (1979) 4412-4417.
- [36]. D. Kornbrust, T. Barfknecht, *Environ. Mutagen.* 7 (1985) 101-120.
- [37]. L, NAIDJA, (Elimination Du Colorant Orange Ii En Solution Aqueuse, Par Voie Photochimique Et Par Adsorption), thèse de magister , université Mentouri Constantine , 02 décembre 2010 .
- [38]. M A M SALLEH, D K, MAHMOUD, W A, KARIM, A, IDRIS. (Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes), a comprehensive review, *Desalination*, Vol 280, 2011.
- [39]. J, Shore,(Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. 1-colorants). BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre. (1990).
- [40]. H. B,Mansour, O, Boughzala, D, Dridi, D, Barillier, L, Chekir-Ghedira, & R, Mosrati,(Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau* / *Journal of Water Science*, 24(3), 209–238 (2011)
- [41]. E, Weber , N L, Wolfe . *Environ, Toxicol. Techn.* 6, (1987).
- [42]. B, Seyhi, P, Droguil, G, Buelna, J-F, Blais, Marc Heran, (procédés de bioréacteur à membrane pour le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles et urbaines), *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24 (3), 283-310, 2011.
- [43]. N,Behzad, pédotransfert d'un sol hétérogène, milieu récepteur d'eau usée traitée, sur un site pilote Université Paris-Est, 2013.
- [44]. C, Bounoua, (Analyses physico-chimiques des eaux usées au niveau de la station d'épuration de la wilaya de Bordj Bou Arreridj), (Comparaison avec les normes algériennes et l'OMS) , 2016/2017.

- [45]. H, Dhaouadi, (Traitement des Eaux Usées Urbaines: Les procédés biologiques d'épuration), Université Virtuelle de Tunis, 2008.
- [46]. A, Balaska, (Traitement De L'eau Usee De La Laiterie Edough–Annaba Par Des Procédés Physicochimiques Et Biologiques) , Université Badji Mokhtar de Annaba, 2005
- [47]. B, SAWADOGO, (Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien : cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso), Le 8 décembre 2018
- [48]. H, Ghanem, I, Sai,(Utilisation des bio-coagulants en traitement des eaux usées textiles) , Université Mohamed El Bachir El Ibrahim - B.B.A 2019/2020 .
- [49]. M. Jean-Baptiste Tarkwa, (Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton : Optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants), l'Université Paris-Est et l'Université de Yaoundé I, Le 5 Avril 2019.
- [50]. S, Hammami (Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels), Université de Marne la Vallée, 2008.
- [51]. H, Mansour, O, Boughzala, D, Barillier, L, Chekir-Ghedira, R, Mosrati, (Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement) , Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science 24 (3), 209-238, 2011.
- [52]. M, Kinda FIDELE, (Conception d'une station expérimentale de traitement des eaux usées par filtres plantés des macrophytes « Cas de l'Université Kimpa Vita d'Uíge / Angola »), Soutenue le 17 décembre 2020.
- [53]. M S, METAHRI, (Élimination Simultanée De La Pollution Azotée Et Phosphatée Des Eaux Usées Traitées, Par Des Procédés Mixtes. Cas De La Step Est De La Ville De Tizi-Ouzou), Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou , Soutenue Le: 01 / 07 / 2012 .
- [54]. N, MAREF, (Traitement et épuration des eaux Cours et Exercices), Université Djillali Liab`es de Sidi Bel Abb`es Faculté de Technologie Département d'Hydraulique , 2019/2020.

- [55]. I, Zongo, (Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie) , nstitut National Polytechnique de Lorraine, 2009 .
- [56]. E, Assaad,(Étude Du Processus De Coagulation-Floculation Du Système Montmorillonite-Chitosane Dans L'élimination De Métaux De Transition) , Université Du Québec À Montréal , Mai 2006 .
- [57]. F, BERREFAI, (Dégradation D'un Rejet De Laboratoire Par Traitements En Systèmes Combinés), Diplôme De Magister, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem Faculte Des Sciences Et De La Technologie Département De Génie Des Procèdes, Soutenu Le 29 /02 / 2012 .
- [58]. J-P, BESSE, (Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce) , thèse de doctorat, l'Université de METZ – UFR SCI.F.A. Soutenu le 02 mars 2010 .
- [59]. O, Lefebvre, (Application Des Micro-Organismes Halophiles Au Traitement Des Effluents Industriels Hypersalins) , These Prepaee Au Laboratoire De Biotechnologie De L'environnement (Inra, Narbonne, France) Et Au Centre For Environmental Studies (Anna University, Chennai, Inde) , le 15 décembre 2005 .
- [60]. L, Zitouni, E, Benzaid, (Évaluation et caractérisation physico-chimique des effluents pharmaceutiques dans la wilaya de Constantine), mémoire de master, Université des Frères Mentouri Constantine Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Le : 23/09/2021.
- [61]. N, Haddadi, (Utilisation du problème de sac à dos pour la résolution du problème de Bin Packing 1D), UMMTO, 2012.
- [62]. M, Bocaly, (Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques), Synthèse documentaire, Mars 2010.
- [63]. V. Dulio, A. Morin, PF. Staub, (Les Substances Emergentes Dans L'environnement Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle), Convention de partenariat ONEMA-INERIS 2008, Octobre 2009.

Chapitre II

[65]. R, Laffie,, 1939. Étude géologique de l'Aurès. In Thèse Sciences and Bull. Serv. Carte géol. Alg., Alger, 2ème série: Stratigraphie – Descriptions régionales. 15 (484 pp.).

R, Guiraud, (Evolution post-triasique de l'avant pays de la chaîne Alpine en Algérie, d'après l'étude du bassin du Hodna et des région voisines). Thèse Sciences. Université. Nice (270 pp.) 1973.

[66]. M, Kurakula, (Pharmaceutical assessment of polyvinylpyrrolidone (PVP): As excipient from conventional to controlled delivery systems with a spotlight on COVID-19 inhibition), GSN Koteswara Rao Journal of Drug Delivery Science and Technology 60, 102046, 2020,

Chapitre III
Résultats et discussion

III.1 Adsorption du Rouge Congo

Avant d'aborder l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption de kaolin naturel DD3 et la palygorskite, la première approche à déterminer les propriétés spectrophotométriques visible de ce colorant, autrement dit, la détermination de λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale et évaluer la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration analysé.

III.1.1 Détermination de λ_{\max} :

La détermination de λ_{\max} se fait sur les mesures à partir d'une série des solutions filles préparées par dilution des solutions mères de 1g/l pour le colorant étudié.

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (330-800 nm) nous a permis de déduire λ_{\max} pour le colorant.

La courbe ci-joint représente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le colorant utilisé dans l'étude de la cinétique d'adsorption.

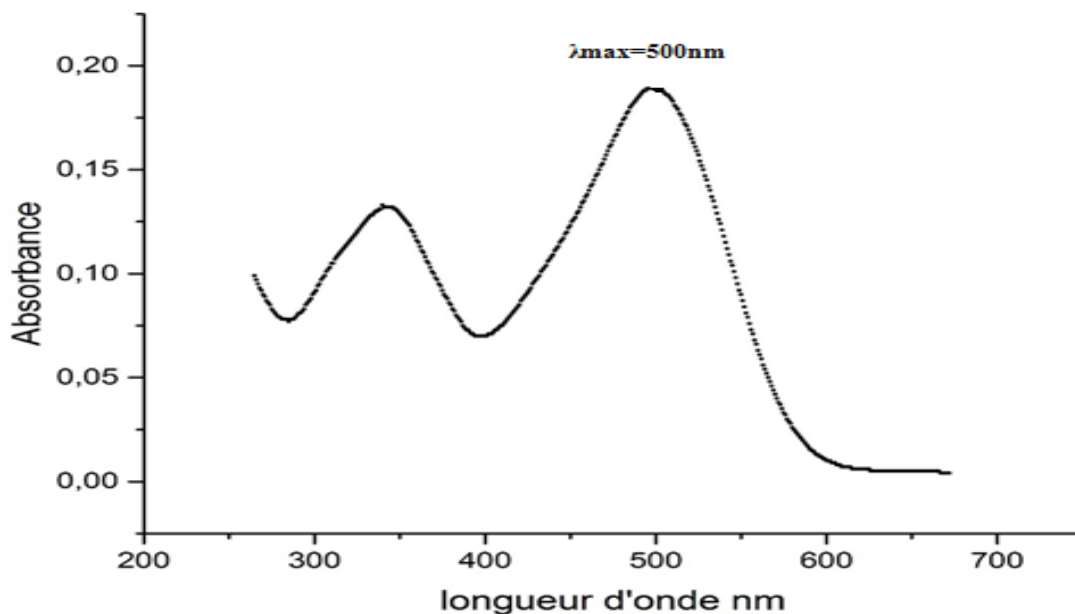


Figure III.1 : Détermination de λ_{\max} du Rouge Congo

III.1.2 Traçage de courbe d'étalonnage :

La solution mère du Rouge Congo est préparée selon la mesure 1g/L dans l'eau distillée. Les solutions filles utilisées dans l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives

jusqu'à l'obtention des concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles.

Les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration du Rouge Congo sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration du RC.

C (mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
A	0,147	0,314	0,471	0,636	0,807	0,97	1,137	1,33	1,5	1,663

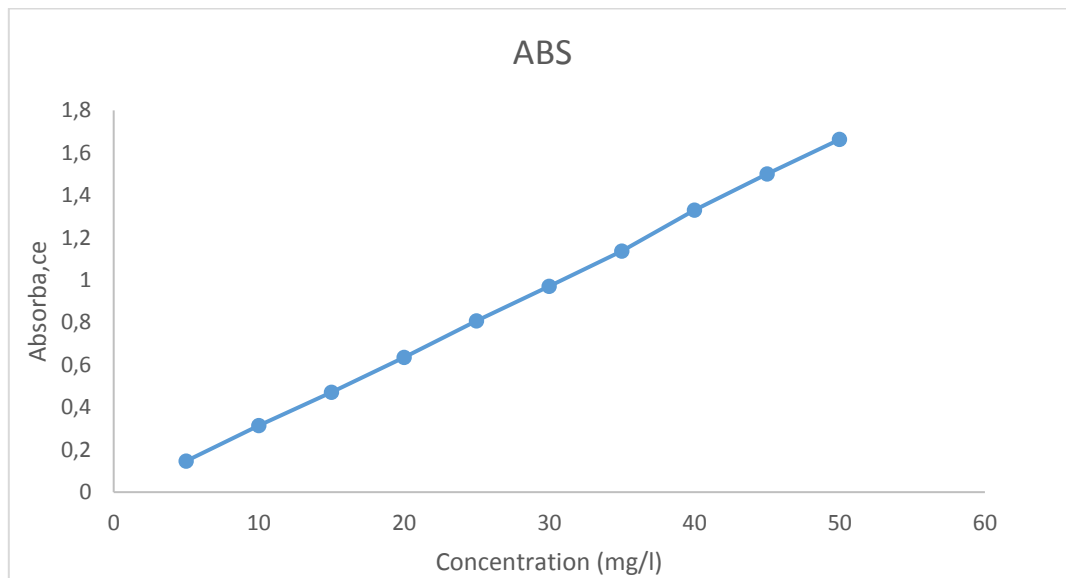


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du Rouge Congo

La détermination de la concentration résiduelle du Rouge Congo est pareillement déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre Visible PRIM (secmam) à $\lambda=500$ nm.

III.1.3 L'adsorption du RC sur les matériaux étudiés (DD3 et/ou Palygorskite) :

Mode opératoire :

Une masse m du matériau (DD3 et/ou Palygorskite) est mise en contact avec 200ml de solution du colorant de concentration $C_0 = 20$ mg/L. Le mélange est agité pendant 3h à 22 °C et à pH libre à une vitesse de 450 tours par minute. Des aliquotes de 5 ml de la solution ont

été prélevés à des intervalles de temps appropriés. Ensuite, les échantillons ont été centrifugés pendant 20 min à 3700 tour/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre Visible « PRIM secomam » à une longueur d'onde λ maximale du colorant (500 nm) (Figure III.1).

III.1.4 Influence du temps de contact :

Les cinétiques d'adsorption du Rouge Congo sur le kaolin DD3 et l'attapulгите sont présentées en quantité d'adsorption et en pourcentage en fonction du temps sur la figure (Figure III.3 et III.4)

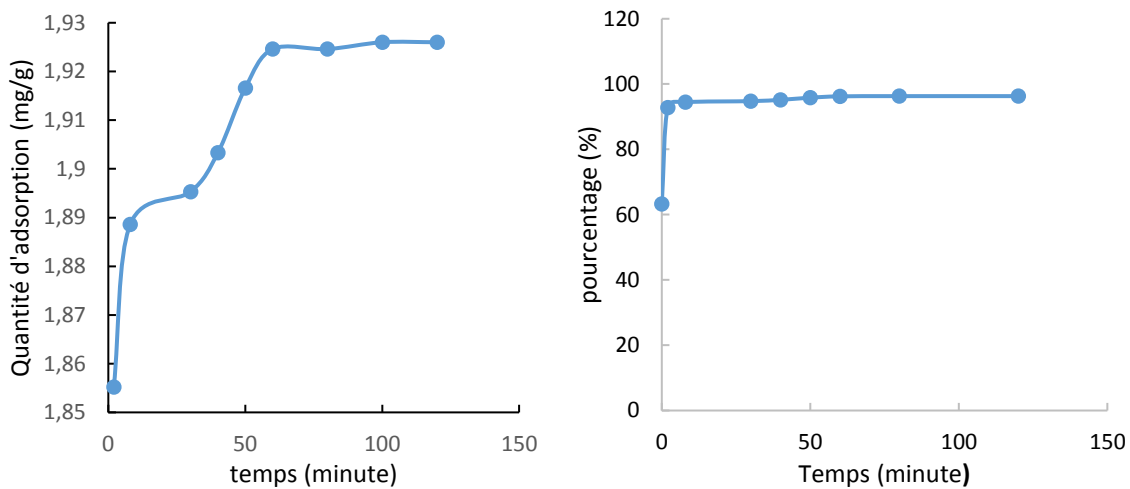


Figure III.3 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par l'Attapulгите (m = 2g, pH = libre, C_o = 20 mg/L, T=22 °C).

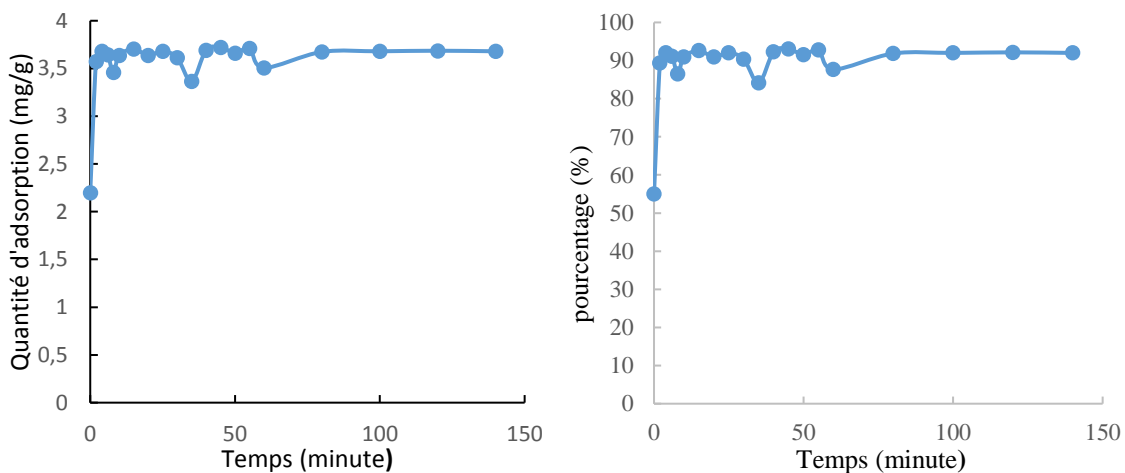


Figure III.4 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par DD3 (m = 1g, pH = libre, C_o = 20 mg/L, T=22 °C).

D'après les figure III.3et III.4, nous constatons que la cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur le kaolin DD3 et l'Attapulгите épouvantent une forte adsorption dès les premières minutes de contact avec RC (0.5 min). Ensuite, elle augmente lentement jusqu'à atteindre un temps d'équilibre (100 min).

Nous remarquons également que dès les premières minutes de réaction la cinétique d'adsorption est rapide, cela s'explique par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, sont davantage plus importants que ceux restants après un certain temps. Nous remarquons également que la quantité d'adsorption du RC sur le DD3 ($Q=3.7\text{mg/g}$) est plus importante que celle sur l'attapulгите ($Q=1.93\text{mg/g}$).

III.1.5 Influence de la dose de l'adsorbant :

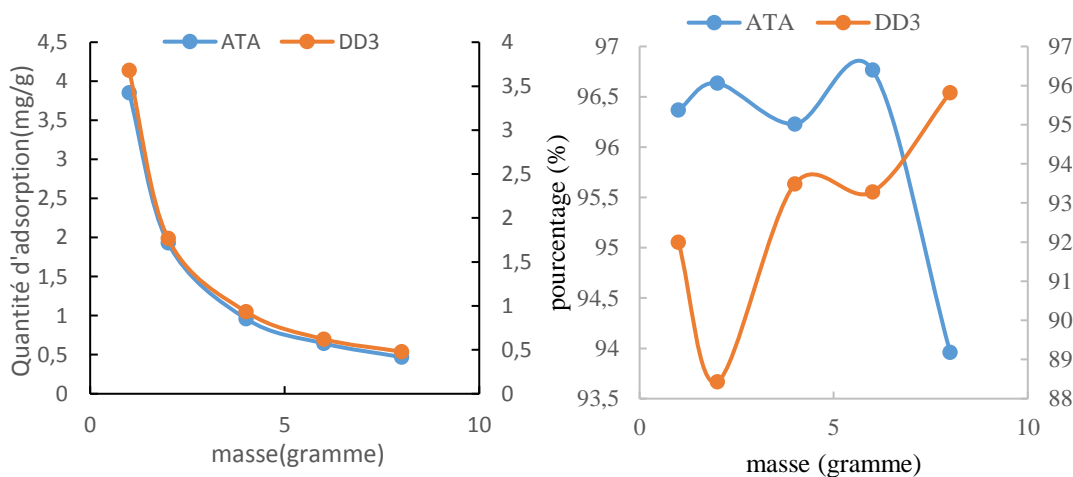


Figure III.5 : Influence de la masse sur l'adsorption du RC sur l'attapulгите et le DD3
($C_0=20\text{ mg/L}$, $\text{pH}=6$, $T=22^\circ\text{C}$, temps de contact=100 min)

D'après les résultats (Figure III.5), nous remarquons qu'il y a une augmentation du pourcentage d'élimination du RC augmente avec la masse du kaolin DD3 jusqu'à une décoloration totale à 96,8% pour une masse de 6g de DD3 puis il y a une diminution jusqu'à 94% pour une masse de 8g de DD3. En ce qui concerne l'Attapulгите, il y a une augmentation jusqu'à une décoloration totale à 96,2% pour une masse de 8g d'Attapulгите. Ceci s'explique par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption à la surface du DD3 en fonction de sa masse.

La quantité d'adsorption diminue de 4,25 mg/g pour une masse de 1g à 0,5 mg/g de masse de 8g pour DD3, et 3,9 mg/g pour une masse de 1g à 0,5 mg/g de masse de 8g pour l'Attapulгите.

La diminution de la quantité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant dû à la création des agglomérations de particules d'une grande quantité d'Attapulгите.

III.1.6 Influence de la concentration initiale du RC :

En rapport avec les résultats obtenus ci-dessous (Figure III.6), l'évolution de la quantité d'adsorption du RC de l'argile en fonction des concentrations initiales (20, 50, 100 et 200 mg/L) est considérablement importante, cela s'explique par l'accélération de la diffusion des molécules du RC à la surface de l'adsorbant par l'augmentation de la concentration du colorant.

Nous constatons également, que l'évolution n'arrive pas à un seuil de saturation, ce qui signifie que la quantité adsorbée pourrait être importante à une concentration du colorant importante à une masse fixe de l'argile (DD3 ou Attapulгите).

Nous remarquons que la quantité d'adsorption augmente de 2mg/g pour une concentration de 20mg/l à 20mg/g pour une concentration de 200mg/l pour DD3 et l'Attapulгите.

D'autre part, le pourcentage augmente pour une concentration de 50mg/l, puis diminue pour une concentration de 200mg/l pour l'Attapulгите et DD3.

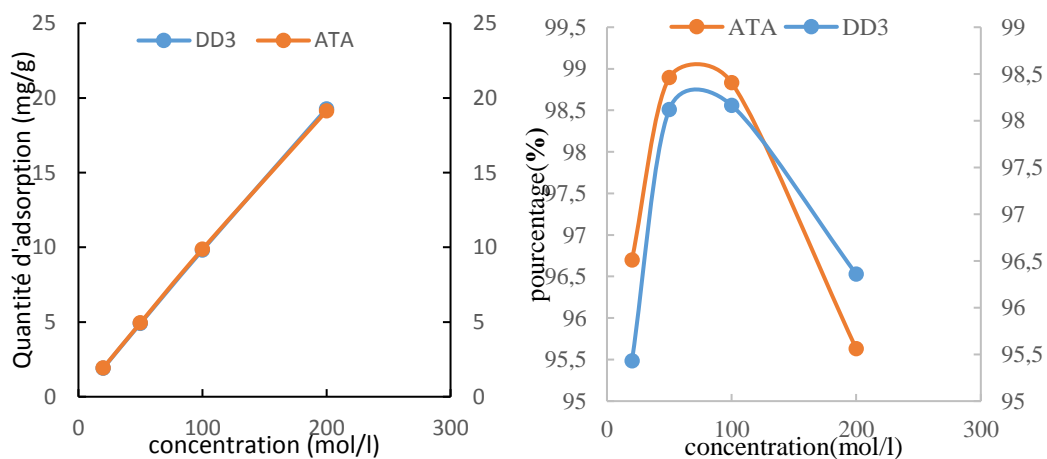


Figure III.6 : Influence de la concentration sur l'adsorption du RC par l'Attapulгите et DD3
(m=2g, ph=libre, T=22°C, temps de contact=100 min)

III.1.7 Influence du pH :

Nous avons examiné l'influence du pH entre 2 et 10 sur la quantité d'adsorption du RC sur les deux argiles (DD3 et Attapulгите).

Nous remarquons que La quantité d'adsorption augmente en atteignant son maximum (1.94 mg/g) pour DD3 et (1,93 mg/g) pour l'Attapulгите à pH=6. Ensuite, il y a une diminution de cette quantité (1,91 mg/g) pour DD3 et (1,85 mg/g) pour l'Attapulгите à pH=10.

De même pour l'évolution du pourcentage de rétention du RC en fonction du pH. Il atteint 96% à pH=6, puis diminue il diminue jusqu'à 92% à un pH=10 et ceci pour le DD3 et l'Attapulгите.

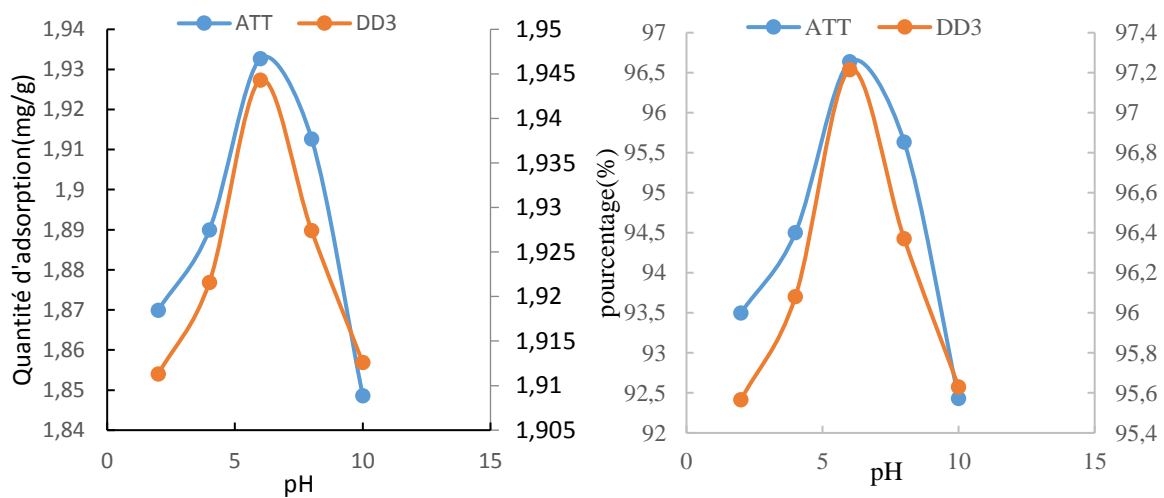


Figure III.7 : Influence de pH sur l'adsorption du RC par l'Attapulгите et DD3 (m=2g, Co=20mg/L, T=22°C, temps de contact=100 min)

III.1.8 Influence de la température :

La température est un révélateur de la nature de l'adsorption que ce soit un procédé exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons étudié l'effet de la température par le bain thermostat qui permet de maintenir la température à une valeur constante. Les expériences ont été effectuées aux températures: 22°C, 40 °C, 50°C et 80°C avec une masse de 2g d'Attapulгите ou DD3 dans une solution de 200 ml de la solution du Rouge Congo à pH libre.

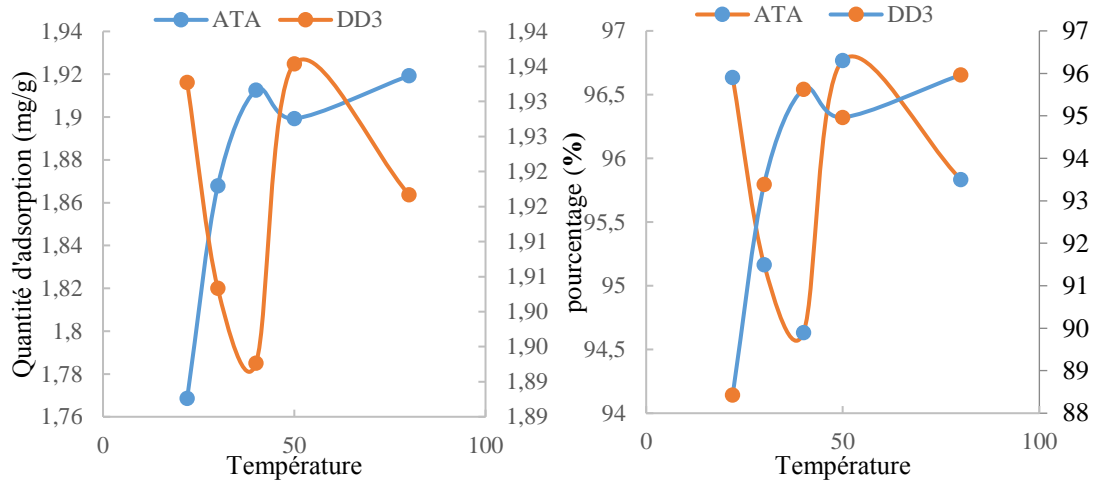


Figure III.8 : Influence de la température sur l'adsorption du RC par l'Attapulгите et DD3 (m= 2g, C₀ = 20 mg/L, pH = libre, temps de contact =100 min)

D'après la figure III.8, la quantité d'adsorption atteint son maximum (1.93mg/g) à 50°C puis elle diminue pour DD3. D'autre part, elle atteint 1,91mg/g à 80°C et reste pratiquement constante en augmentant la température pour l'Attapulгите.

La même évolution du pourcentage de rétention P% en fonction de la température pour les deux argiles.

III.1.9 Nature de l'adsorbant :

Nous avons comparé la capacité d'adsorption de l'Attapulгите par rapport à celle du kaolin DD3 dans l'adsorption du RC dans les mêmes conditions opératoires.

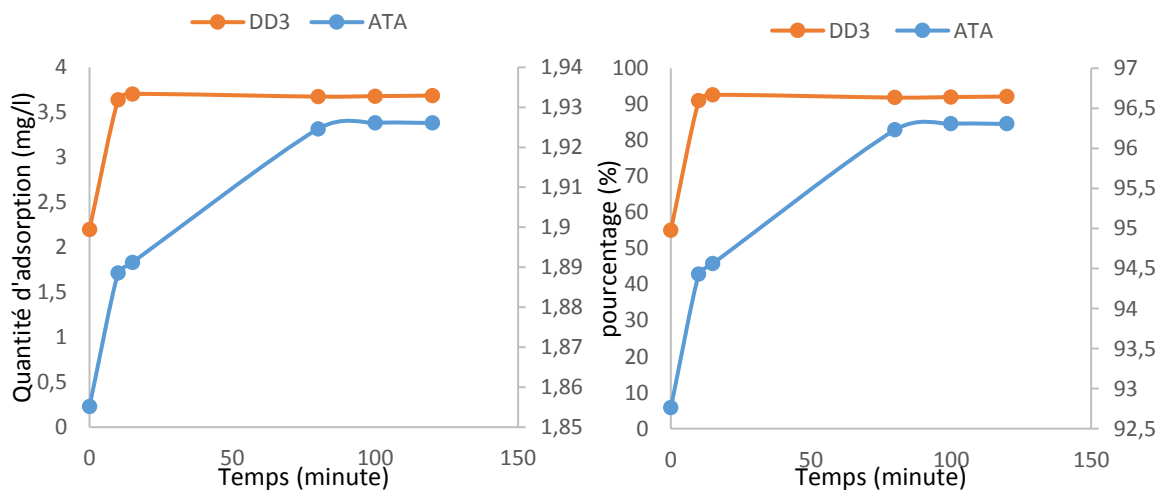


Figure III.9 : Influence de la nature d'adsorbant sur l'adsorption du RC (m=2g, pH=libre, C₀=20ml/l, T=22°C)

La figure III.9 montre clairement que le DD3 présente une quantité d'adsorption plus importante (3,6 mg/g) à celle de l'Attapulгите (1,9 mg/g). Cependant, le temps d'équilibre est atteint après 100min pour les deux matériaux.

Ces résultats montrent que le kaolin DD3 a plus d'affinité à adsorber le Rouge Congo par rapport à l'Attapulгите. Ceci est probablement lié à la charge de surface du support accessible au colorant anionique, sa nature et sa capacité d'échange.

III.1.10 Adsorption sur composite Attapulгите/DD3 :

Les cinétiques d'adsorption du Rouge Congo sur composite Attapulгите/DD3 ont été réalisées sur différentes proportions des deux argiles. Les résultats sont présentés dans la figure III.10.

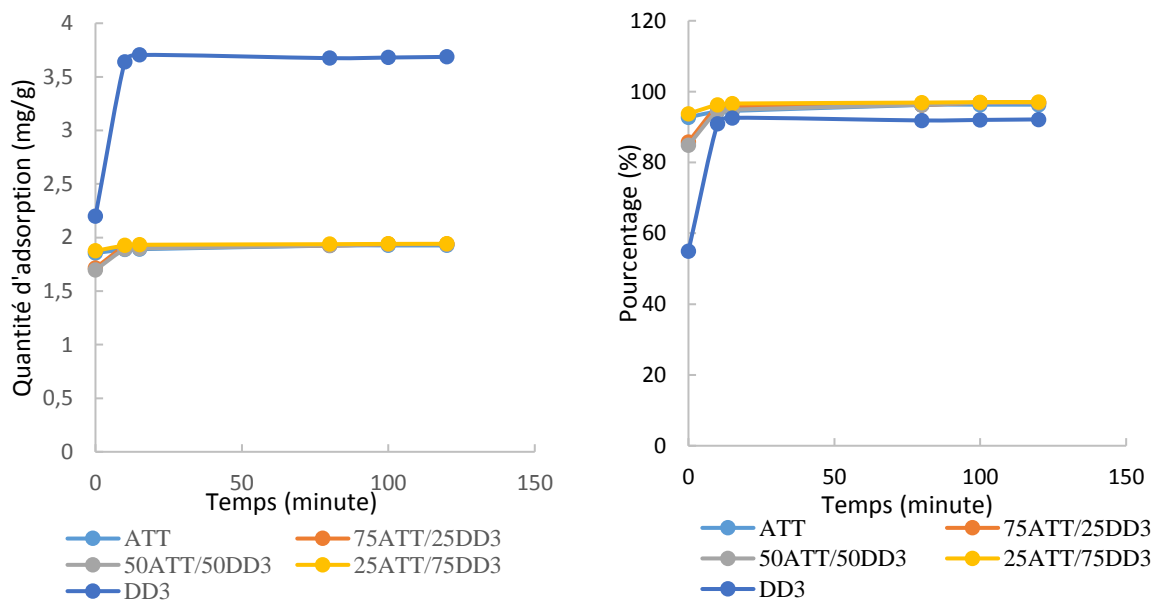


Figure III.10 : Influence de la composition du composite Attapulгите/DD3 sur l'adsorption du Rouge Congo (m= 2 g, pH=libre, T=22).

Nous constatons que la quantité adsorbée et le pourcentage d'adsorption des composites à différentes proportions augmentent avec le temps. La transformation de la quantité adsorbée en fonction de temps s'opère en deux phases. La première phase qui se caractérise par une adsorption de plus en plus rapide du Rouge Congo dans les premières minutes pour DD3 et le composite (75%DD3 + 25% Attapulгите) après 100 min suivie par une durée plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre. Toutefois pour les autres composites, la quantité d'adsorption devient très lente et maintient la même valeur dès les premières minutes d'adsorption : 1.69

mg/g et 1,76 mg/g pour 50% DD3+50%Attapulгите et 25%DD3 +75% Attapulгите respectivement.

Ainsi, la figure III.10 montre que le composite de plus grand pourcentage en DD3 (75%DD3+25%Attapulгите) a également la plus grande quantité et pourcentage d'adsorption.

Ceci se justifie par l'effet dominant du DD3 sur l'adsorption du Rouge Congo et sa grande efficacité autant que bon adsorbant par rapport à l'Attapulгите. Ceci éprouve que l'ajout du DD3 en grande quantité améliore davantage la capacité d'adsorption de l'Attapulгите et il participe par un nombre de sites actifs qui se trouvent de façon intensive sur DD3 par rapport à l'Attapulгите.

III.1.11 Adsorption sur composite Attapulгите /PVP :

Nous avons focalisé notre attention sur l'étude du composite préparé PVP/ATT à la rétention du Rouge Congo. Les résultats de la rétention par le PVP/ATA ont été confrontés avec celles repéré par l'Attapulгите toute seule.

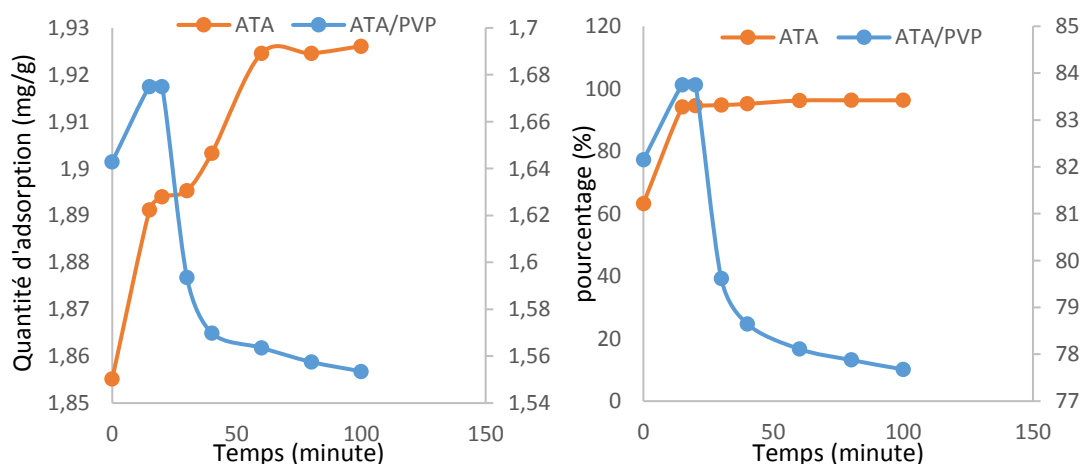


Figure III.11 : Influence de la taille du PVP sur l'adsorption de RC sur l'Attapulгите (m=2, C₀ = 20 mg/L, pH = libre, T=22°C)

D'après la figure ci-dessus, nous constatons une différence d'affinité d'adsorption du colorant RC par l'Attapulгите seule et le composite ATA/PVP. La quantité d'adsorption d'Attapulгите augmente lentement jusqu'à un temps d'équilibre (100min), par rapport au composite où sa quantité d'adsorption augmente jusqu'à 1,93mg/g dès les premières minutes, puis elle diminue avec le temps.

D'autre part, il y a une lente rétention du RC qui diminue de 70% à 20% (1,91mg/g à 1,87mg/g) par le composite PVP/ATA par rapport à l'Attapulгите (P%= 99%).

Le composite de PVP réduit la capacité d'adsorption et l'améliore pas.

III.2 Traitement des effluents industriels Pharmaceutique et Textile

III.2.1 Les effluents industriels pharmaceutiques :

Les analyses physico-chimiques de l'effluent pharmaceutique des médicaments Neurovit et Diaphal ont été effectuées avant traitement et après traitement par adsorption sur les argiles naturelles (DD3 et l'Attapulgate), la zéolithe 13X synthétisée à partir du DD3 et de l'Attapulgate, et du composite PVP/Attapulgate.

a) Traitement par l'adsorption sur l'argile naturelle :

Tableau III.2 Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur argiles

Paramètres (mg/l)	Effluent brut		Effluent après traitement			
	Diaphal	Neurovit	Diaphal		Neurovit	
			DD3	ATA	DD3	ATA
La couleur	Trouble		Limpide			
pH	6,18	5,08	6,76	6,57	6,87	6,55
PO ₄ ³⁻	1,93	0,8	0,10	0,53	0,18	0,22
NO ₂ ⁻	1,8	0,1	0,11	0,26	0,07	0,12
NH ₄ ⁺	2,52	0,68	-	-	-	-
DCO	960	881	526	711	442	570
DBO ₅	15	10	8	12	5	7

D'après le **tableau III-2**, l'effluent pharmaceutique avant traitement est trouble avec l'odeur du médicament qui était intense. Les analyses montrent également que cet effluent est très chargé en matières en suspension, phosphates et nitrite. La qualité physico-chimique de cet effluent varie en fonction de la nature du médicament. Nous remarquons que l'effluent de Diaphal est plus chargé avec une DBO plus importante.

b) Traitement par l'adsorption sur la zéolithe 13X :

Tableau III.3 Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur zéolithe 13X synthétisée à partir des argiles.

Paramètres (mg/l)	Effluent brut		Effluent après traitement			
	Diaphal	Neurovit	Diaphal		Neurovit	
			13X _{DD3}	13X _{ATA}	13X _{DD3}	13X _{ATA}
La couleur	trouble		Limpide			
pH	6,18	5,08	7,66	7,23	7,02	6,91
PO ₄ ³⁻	1,93	0,8	0,10	0,27	0,45	0,15
NO ₂ ⁻	1,8	0,1	0,10	0,17	0,11	1,02
NH ₄ ⁺	2,52	0,68	1,97	0,18	2,07	0,11
DCO	960	881	Turbidité	> 150	Turbidité	110
DBO ₅	15	10	-	-	-	-

c) Traitement par l'adsorption sur composite ATA/PVP :

Tableau III.4 Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur composite de d'argile et de zéolithe 13X.

Paramètres (mg/l)	Effluent brut		Effluent après traitement			
	Diaphal	Neurovit	Diaphal		Neurovit	
			ATA _i /PVP	13X _{ATA(t)} /PVP	ATA _i /PVP	13X _{ATA(t)} /PVP
La couleur	Trouble		Limpide			
pH	6,18	5,08	6,80	7,23	6,66	7,12
PO ₄ ³⁻	1,93	0,8	-	-	-	-
NO ₂ ⁻	1,8	0,1	-	-	-	-
NH ₄ ⁺	2,52	0,68	-	-	-	-
DCO	960	881	107	125	> 150	110
DBO ₅	15	10	-	-	-	-

d) Traitement par l'adsorption sur DD3 et 13X_{DD3} :**Tableau III.5** Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur composite de d'argile et de zéolithe 13X.

Paramètres (mg/l)	Effluent brut		Effluent après traitement			
	Diaphal	Neurovit	Diaphal		Neurovit	
			DD3	13X _{DD3}	DD3	13X _{DD3}
La couleur	Trouble		Limpide			
pH (s.u)	6,18	5,08	6,76	7,33	6,87	7,67
PO ₄ ³⁻	1,93	0,8	0,10	0,10	0,18	0,45
NO ₂ ⁻	1,8	0,1	0,11	0,10	0,07	0,11
NH ₄ ⁺	2,52	0,68	-	1,97	-	2,07
DCO	960	881	526	Turbidité	442	Turbidité
DBO ₅	15	10	8	-	5	-

e) Traitement par l'adsorption sur l'attapulgite et 13X_{ATA} :**Tableau III.6** Résultats des caractéristiques physico chimiques de l'effluent avant et après adsorption sur composite de d'argile et de zéolithe 13X.

Paramètres (mg/l)	Effluent brut		Effluent après traitement			
	Diaphal	Neurovit	Diaphal		Neurovit	
			ATA	13X _{ATA}	ATA	13X _{ATA}
La couleur	Trouble		Limpide			
pH (s.u)	6,18	5,08	6,57	7,14	6,55	7,34
PO ₄ ³⁻	1,93	0,8	0,53	0,27	0,22	0,15
NO ₂ ⁻	1,8	0,1	0,26	0,17	0,12	1,02
NH ₄ ⁺	2,52	0,68	-	0,18	-	0,11
DCO	960	881	711	> 150	570	110
DBO ₅	15	10	12	-	7	-

Les résultats des tableaux III.3, III. 4, III.5 et III.6 montrent que :

1/ La valeur initiale du pH pour l'effluent avant traitement est 6.2. L'effluent à traiter est neutre à cause des charges neutres des médicaments. Cette valeur a augmenté légèrement après traitement de l'effluent et devient égale à 7 quel que soit l'adsorbant. Cette valeur est très proche du pH de neutralisation ce qui montre que le traitement hybride donne une qualité meilleure à cet effluent.

2/ La DCO est systématiquement utilisée pour caractériser un effluent de rejet. La valeur initiale de la DCO dans l'effluent prélevé initialement est de 960 mg/l et 881mg/l pour Diaphal et Neurovit respectivement. Le traitement de l'effluent par adsorption a baissé la DCO à une valeur très faible. Cette importante diminution était obtenue pour tous les adsorbants étudiés principalement pour la zéolithe 13X synthétisée à partir des deux argiles.

3/ De même la DBO₅ a légèrement diminué après adsorption pour les argiles DD3 et Attapulgite.

4/ Les analyses effectuées par dosage des nitrites, des phosphates, de l'ammonium, des phosphates indiquent une diminution des valeurs après traitement et précisément dans le cas du DD3 et la zéolithe 13X issue du kaolin DD3.

III.2.2 l'effluent industriel textile :

Les analyses physico-chimiques de l'effluent textile prétraité par floculation et coagulation ont été effectuées avant traitement et après traitement par adsorption sur les argiles naturelles (DD3 et l'Attapulгите) et les argiles traitées (calcinées), la zéolithe 13X synthétisée à partir du DD3 calciné et de l'Attapulгите calciné, et du composite PVP/Attapulгите.

III.2.2.1 Effluent prétraité (floculation/coagulation) :

Tableau III.7 Résultats des caractéristique physico chimiques de l'effluent avant traitement et après floculation et coagulation

Paramètres (mg/l)	Effluent brut	Effluent après traitement
La couleur	Vert foncé	Plus clair
pH	12	8,91
PO_4^{3-}	1,52	1,14
NO_2^-	0,51	0,32
NH_4^+	0,31	0,21
DCO	1164	Turbidité
DBO_5	420	Turbidité

Le tableau III.7 montre que l'effluent textile avant traitement est trouble de couleur vert foncé avec une odeur très désagréable. Cette mauvaise odeur est due à l'existence soit de produits chimique ou de matières organiques en décomposition.

Nous constatons également que cet effluent est très chargé en matières organiques, matières en suspension, ammonium, phosphates et nitrite. La qualité physico-chimique de cet effluent varie en fonction de la nature du tissu lavé et des produits ajoutés pour le lavage (enzymes, adoucissants, eau de javel...) et principalement la coloration du tissu.

Le traitement de l'effluent par floculation coagulation a baissé les valeurs en ammonium, phosphates et nitrite tandis que pour la DCO et la DBO étaient impossible de les mesurer par la forte turbidité de l'effluent

III.2.2.2 Effluent traité par l'adsorption sur DD3, l'attapulгите et la zéolithe 13X :

a) Effluent traité par l'adsorption sur DD3, l'attapulгите :

Tableau III.8 Résultats des caractéristique physico chimiques de l'effluent prétraité et après adsorption sur argiles traitées

Paramètres (mg/l)	Effluent brut	Effluent après traitement	
		DD3 _t	ATA _t
La couleur	Vert foncé	Plus clair	
pH	12	8,09	8,44
PO ₄ ³⁻	1,52	1,01	1,12
NO ₂ ⁻	0,51	0,31	0,43
NH ₄ ⁺	0,31	0,19	0,25
DCO	1164	Turbidité	Turbidité
DBO ₅	420	-	-

b) Effluent traité par l'adsorption sur la zéolithe 13X :

Tableau III.9 Résultats des caractéristique physico chimiques de l'effluent prétraité et après adsorption sur zéolithe 13X synthétisée à partir d'argiles traitées.

Paramètres (mg/l)	Effluent brut	Effluent après traitement	
		13X _{DD3(t)}	13X _{ATA(t)}
La couleur	Vert foncé	Plus clair	
pH	12	8,87	9,04
PO ₄ ³⁻	1,52	5,03	6,12
NO ₂ ⁻	0,51	0,69	0,43
NH ₄ ⁺	0,31	0,38	0,41

DCO	1164	Turbidité	Turbidité
DBO ₅	420	-	-

Les tableaux III.8 et III.9 montrent que :

Les analyses effectuées sur le kaolin DD3 et zéolithes 13X synthétisés à partir du kaolin DD3 sont meilleurs que celles obtenus avec l'Attapulgite et la zéolithe 13X synthétisée à partir de cette argile. Ces valeurs sont dans les normes fixées pour un traitement d'effluent.

Conclusion Générale

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PRIMA-TRUST 2024 “**Management of industrial Treated waste water Use as mitigation measures to water Scarcity in climate change context in two Mediterranean regions**”, un projet européen de coopération entre les pays européens et méditerranéens.

Cette présente étude avait pour objectif principal l’application des argiles naturelles de Djebel Debbagh DD3 de la région de Guelma et la palygorskite des balcons de Ghoufi de la région de Batna dans le traitement des effluents industriels réels de type textile et pharmaceutique.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l’échelle laboratoire, confirment l’intérêt pratique et économique de l’utilisation des argiles et les matériaux nanostructurés issus des argiles modifiées dans le domaine du traitement des eaux contaminées des rejets industriels. Cette étude nous a permis de dégager des conclusions importantes :

1/La contribution à la synthèse de la zéolithe 13X en utilisant le kaolin DD3 l’argile la palygorskite (l’Attapulгите). Nous avons pu mettre en exergue l’intérêt du kaolin DD3 et l’Attapulгите utilisés comme source de silice et d’alumine dans la synthèse de la zéolithe 13X.

2/ Les composites DD3/PVP 4000, Attapulгите/PVP 4000 et 13X/PVP 4000 ont été préparés à base des argiles DD3, la palygorskite et le poly (N-vinylpyrrolidone): PVP dont la masse molaire moyenne en poids est 4000 g/mol. Une concentration de 60 g/L par rapport au PVP et pour 100 g/L d’argile ou de zéolithe 13X a été testée.

3/ Les cinétiques d’adsorption du colorant Rouge Congo RC sur le kaolin DD3, l’Attapulгите, et composite Attapulгите/PVP qui sont influencées par les paramètres étudiées : le pH de la solution, le temps de contact et la masse de l’adsorbant montrent que ces matériaux sont de bons adsorbants pour le colorant RC en solution aqueuse. Il ressort que :

- La cinétique d’adsorption du kaolin DD3 et l’Attapulгите est rapide, et le colorant s’élimine rapidement dans les premières minutes, et atteint le temps d’équilibre au bout de 100 minutes.
- L’adsorption du colorant Rouge Congo est favorable dans un milieu acide à pH neutre et l’augmentation de la concentration initiale du colorant de 10 à 200 mg/l entraîne une augmentation de la capacité d’adsorption pour les deux argiles.
- L’efficacité d’adsorption du colorant Rouge Congo est plus élevée sur le kaolin DD3 que sur l’Attapulгите.
- La cinétique d’adsorption du colorant RC, est plus rapide après 100 min pour l’Attapulгите que sur le composite Attapulгите/PVP.

4/ L'évaluation des performances d'adsorption des argiles, des argiles modifiées en zéolithe et en composite a été testée dans le traitement des effluents textile et pharmaceutique réels par un procédé d'adsorption :

- La comparaison des paramètres physico-chimiques analysés pour différents adsorbants naturels et modifiés obtenus montre l'efficacité du procédé hybride floculation-coagulation et l'adsorption pour le traitement de l'effluent industriel textile et pharmaceutique et que l'effluent traité peut être réutilisé dans l'irrigation.

5/ L'utilisation de l'Attapulгите ainsi de l'Attapulгите modifiée en zéolithe et en composite dans un nouveau procès de traitement s'inscrirait dans un cadre de développement durable. Par l'aspect environnemental et sociétal ; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique et ce fait chercher à utiliser une argile à proximité afin de réduire les coûts de transport.

6/ La réutilisation des argiles DD3 et de l'Attapulгите naturelles et modifiées dans le traitement des rejets des industries textiles et pharmaceutique permet de :

- ✓ Préserver l'environnement des effets nocifs des composés organiques restant dans les rejets.
- ✓ Simplifier le mode de traitement des eaux polluées avec un coût moins élevé.

L'objectif atteint dans notre travail est valoriser l'adsorbant naturel, réduire la pollution et recycler les eaux.